THÈSE

PRESENTEE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Pour Obtenir

Le titre de DOCTEUR - INGENIEUR

par

Jacques ZWEGERS

~

Sujet : ETUDE DE LA POLYMERISATION ET DE LA COPOLYMERISATION CATIONIQUES DE DERIVES TRIMETHYLES DE L'INDENE ET DU STYRENE.

Soutenue le 28 janvier 1971.

~

MM. P. DUHAMEL, Professeur, Président.
C. CAULLET, Professeur, } Examinateurs.
E. MARECHAL, Maître de Conférences }

~ * ~

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0007

THÈSE

PRESENTEE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Pour Obtenir

Le titre de DOCTEUR - INGENIEUR

par

Jacques ZWEGERS

~

Sujet : ETUDE DE LA POLYMERISATION ET DE LA COPOLYMERISATION CATIONIQUES DE DERIVES TRIMETHYLES DE L'INDENE ET DU STYRENE.

Soutenue le 28 janvier 1971.

~

MM. P.DUHAMEL, Professeur, Président.
C.CAULLET, Professeur, } Examinateurs.
E.MARECHAL, Maître de Conférences }

~ * ~

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

SOMMAIRE

Introduction

Chap. I : PREPARATION DES MONOMERES ..... p 2

lère partie : Préparation des triméthyl-indènes

A - Principe de la synthèse des triméthyl-indènes ..... p 3

B - Préparation du triméthyl-4,6,7 indène ..... p 3

C - Préparation des triméthyl-4,5,6 et triméthyl-5,6,7 indènes ..... p 8

D - Tableaux comparatifs des spectres de R.M.N. ..... p 17

E - Conclusion relative aux préparations des triméthyl-indènes p 20

2ème partie : Préparation des triméthyl-styrènes

A - Principe de la synthèse des triméthyl-styrènes ..... p 22

B - Préparation des triméthyl-acétophénones ..... p 22

C - Préparation des (triméthyl phényl)-1 éthanol-1 ..... p 30

D - Préparation des triméthyl-styrènes ..... p 32

E - Tableaux comparatifs des spectres de R.M.N. ..... p 37

3ème partie : Partie expérimentale relative aux synthèses des monomères

A - Préparation des triméthyl-indènes ..... p 43

B - Préparation des triméthyl-styrènes ..... p 50

Chap. II : HOMOPOLYMERISATION ET COPOLYMERISATION DES MONOMERES

lère partie : Homopolymérisation et copolymérisation cationiques des triméthyl-indènes

A - Généralités ..... p 57

B - Homopolymérisation cationique du triméthyl-5,6,7 indène p 57

C - Homopolymérisation et copolymérisation cationiques du triméthyl-4,6,7 indène ..... p 57

2ème partie : Homopolymérisation et copolymérisation des triméthyl-styrènes

A - Généralités ..... p 63

B - Homopolymérisation cationique du triméthyl-2,3,4 styrène p 63

C - Homopolymérisation et copolymérisation du triméthyl -2,4,6 styrène ..... p 64

D - Homopolymérisation et copolymérisation du triméthyl -2,4,5 styrène ..... p 71

E - Homopolymérisation et copolymérisation cationiques du triméthyl-3,4,5 styrène ..... p 81

3ème partie : Détermination des rapports de réactivité des monomères en polymérisation cationique

A - Généralités ..... p 86

B - Détermination des rapports de réactivité ..... p 87

C - Vérifications des résultats obtenus ..... p 92

D - Comparaison des résultats ..... p 94

4ème partie : Partie expérimentale relative à la polymérisation et à la copolymérisation cationiques

Chap. III : ETUDE PAR LA METHODE DE HUCKEL DE LA REACTIVITE DES METHYL-STYRENES EN POLYMERISATION CATIONIQUE

A - Rappels théoriques ..... p 103

B - Ecriture des équations et des déterminants pour les méthyl-styrènes ..... p 106

C - Exemple d'écriture pour le méthyl-2 styrène ..... p 106

D - Résultats obtenus ..... p 108

E - Classement théorique des méthyl-styrènes ..... p 113

Conclusion ..... p 114

Bibliographie

Je remercie Monsieur le Professeur PASTOUR, Recteur de l'Académie de Nancy, ancien Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen et Monsieur le Professeur DARRIGO, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, de m'avoir permis de réaliser cette étude dans leur établissement.

Je prie Monsieur le Professeur DUHAMEL d'accepter l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux en acceptant de présider mon jury.

Que Monsieur le Professeur CAULLET trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'exprime à Monsieur Maréchal, Maître de Conférences, sous la direction de qui a été réalisée cette thèse, ma vive reconnaissance pour la bienveillante sollicitude dont il a fait preuve à mon égard.

Je remercie Madame SALAUN ainsi que le personnel du laboratoire de microanalyse pour l'aide qu'ils mont apportée.

Je remercie enfin mes camarades de laboratoire et tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont apporté leur aide à la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION

Un grand nombre de travaux (1), (2), (3), (4), (5) du laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, faits pour certains en collaboration avec le laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de Paris, ont porté sur la synthèse, la polymérisation et la copolymérisation cationiques des méthyl-indènes. Les résultats obtenus ont permis de préciser la cinétique de la polymérisation cationique et de vérifier l'application des équations de Yonezawa aux polymérisations amorcées par les acides de Lewis. (6), (7).

La difficulté de leur synthèse avait éliminé les triméthyl-indènes de ces études. Leur étude bibliographique avait montré qu'aucun d'entre eux n'était synthétisé. Cependant, l'absence de renseignements à leur sujet constituait une lacune très grave quant aux essais de corrélation entre nos études théoriques et expérimentales.

Nous avons, en conséquence, entrepris d'en préparer trois d'entre eux et cette tentative a été couronnée de succès. (Il y a quatre triméthyl-indènes possibles, si on se limite aux substitutions sur le noyau aromatique). Cependant ce n'est qu'avec le triméthyl-4,6,7 indène que nous avons obtenu les quantités suffisantes pour faire une étude de polymérisation cationique. (8)

Nous avons, compte tenu des difficultés de synthèse rencontrées pour les indènes triméthylés, songé à étendre cette étude à la famille du styrène. C'est-à-dire, qu'au lieu de comparer un même noyau différemment substitué, nous avons gardé la même substitution en changeant le cycle fondamental. Ces travaux sont d'ailleurs en corrélation avec ceux faits par Anton et Maréchal (9) et Mayen et Maréchal (10), (11). Nos travaux sur les styrènes ont été limités aux triméthyl-2,4,6, triméthyl-2,4,5, triméthyl-2,3,4 et triméthyl-3,4,5 styrènes, mais ils ont été étendus aux amorçages radicalaires.

Dans tout ce qui suit, les rapports de réactivité ont été déterminés et les résultats expérimentaux comparés aux études théoriques.

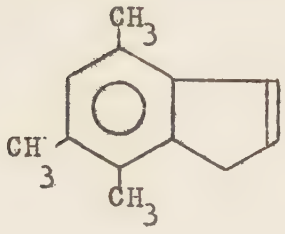
Chapitre I

P R E P A R A T I O N D E S M O N O M E R E S

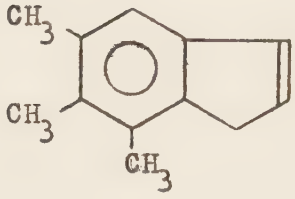
Nous avons synthétisé les monomères suivants :

- Triméthyl-indènes :

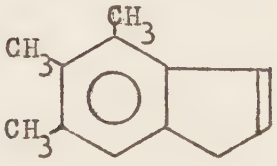
triméthyl-4,6,7 indène



triméthyl-5,6,7 indène



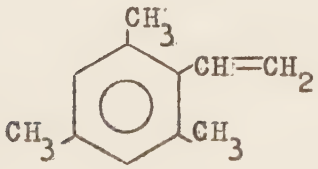
triméthyl-4,5,6 indène



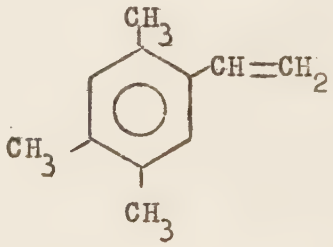
Aucun triméthyl-indène n'avait été isolé précédemment.

- Triméthyl-styrènes :

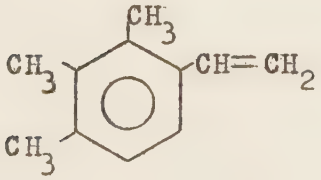
triméthyl-2,4,6 styrène



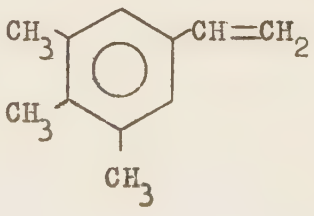
triméthyl-2,4,5 styrène



triméthyl-2,3,4 styrène



triméthyl-3,4,5 styrène



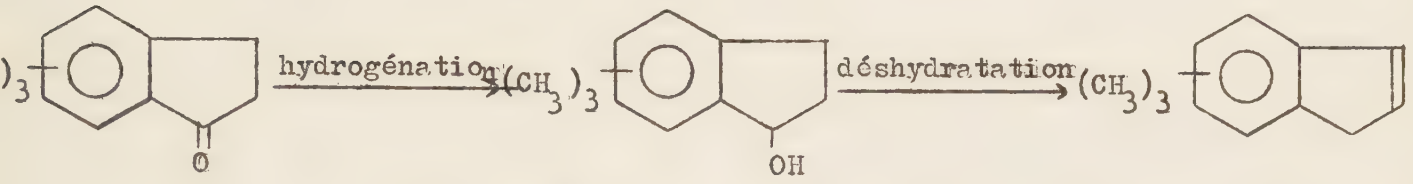
Les deux triméthyl-styrènes (F) et (G) n'avaient pas été isolés précédemment.

Première partie

PREPARATION DES TRIMETHYL-INDENES

A - PRINCIPE DE LA SYNTHESE DES TRIMETHYL-INDENES

Nous avons préparé ces monomères, pour lesquels nous n'avons trouvé aucune référence bibliographique, à partir des triméthyl-indanones correspondantes d'après le schéma réactionnel suivant :



Les triméthyl-indanones ont été préparés à partir des triméthyl-benzènes correspondants.

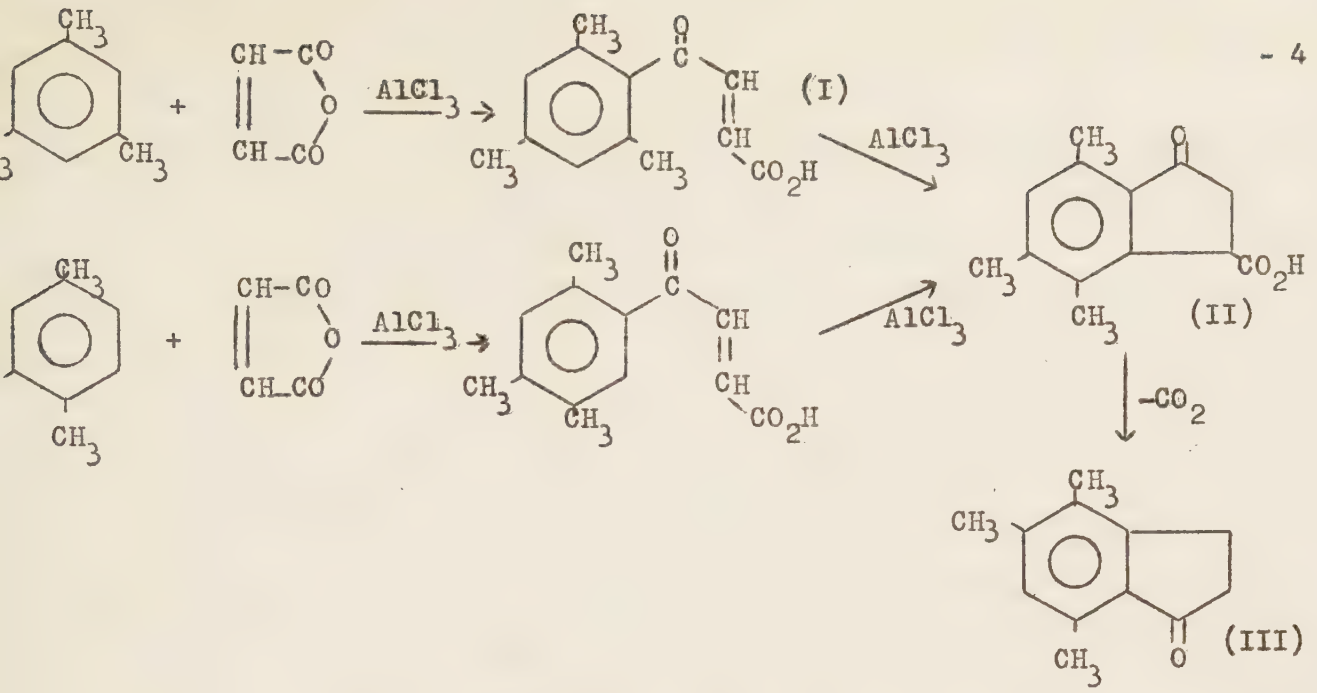
B - PREPARATION DU TRIMETHYL-4,6,7 INDENE

I. Préparation de la triméthyl-4,5,7 indanone

Nous avons trouvé, dans la littérature, deux références relatives à la préparation de cette indanone.

Aitken, Badger et Cook (12) proposent une méthode partant du durène (ou tétraméthyl-1,2,4,5 benzène). Par synthèse malonique, ils obtiennent l'acide β duryl propionique qui est cyclisé dans l'acide fluorhydrique. Cette cyclisation donne un mélange de triméthyl-4,5,7 indanone et de tétraméthyl 4,5,6,7 indanone séparées par voie mécanique. Cette séparation ne doit pas être parfaite puisque le point de fusion de la triméthyl-4,5,7 indanone qu'ils obtiennent est inférieur à celui que nous avons obtenu pour notre produit.

Nous avons préféré utiliser la méthode employée par Baddeley, Holt et Makar (13) partant soit du mésitylène (ou triméthyl-1,3,5 benzène), soit du pseudocumène (ou triméthyl-1,2,4 benzène) et utilisant deux réactions de Friedel et Crafts suivies d'une décarboxylation.



Nous avons travaillé uniquement à partir du mésitylène, en suivant la technique décrite dans la littérature, excepté au niveau de la décarboxylation.

a) Préparation de l'acide β triméthyl-2,4,6 benzoylacrylique : (I)

L'acide (I) est préparé par action sur le mésitylène de l'anhydride maléique en présence de chlorure d'aluminium anhydre en excès, mis en suspension dans le chlorure de méthylène et en atmosphère de chlorure d'hydrogène.

L'acide (I) est obtenu avec un rendement de 85 %.

F = 140-141°C (Litt. (13): 140-141°C)

- Spectre d'absorption infra rouge : (pastille)
  fonction acide : ν (C=O) à 1695 cm^{-1}
  fonction cétone : ν (C=O) à 1675 cm^{-1}

- Spectre de résonance magnétique nucléaire : (solvant $CDCl_3$)
  . protons benzéniques des sommets 3 et 5 : pic à 6,95 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 2 et 6 : pic à 2,16 ppm.
  . protons du méthyle du sommet 4 : pic à 2,32 ppm
  . protons éthyléniques de la chaîne latérale :
  couplés avec pour constante de couplage : J_{AB} = 16,5 Hz.
  . proton en α de la fonction cétone : un doublet à 7,38 ppm.
  proton en β de la fonction cétone : un doublet à 6,45 ppm.
  . proton acide : pic à 9,45 ppm.

b) Préparation de l'acide céto-3 triméthyl-4,6,7 carboxylique-1 indane : (II)

L'acide (II) est obtenu par cyclisation de l'acide (I) dans un mélange de chlorure d'aluminium anhydre et de chlorure de sodium fondu vers 140°C.

On peut noter que cette cyclisation s'accompagne d'une migration intramoléculaire d'un groupe méthyle.

On obtient l'acide (II) avec un rendement de 50 %.

F = 180-181°C (Litt. (13) : 189-190°C)

- Spectre d'absorption infra rouge : (pastille)
  . fonction acide
  . fonction cétonique
  } ν (C=O) à 1695 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire : (solvant $CDCl_3$)
  Spectre difficile à exploiter (produit peu soluble dans le chloroforme deutéré).
  . proton benzénique du sommet 5 : pic à 7,13 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 4,6,7 : pic à 2,61 ; 2,35 et 2,27 ppm.
  . proton tertiaire du sommet 1 : couplé avec les protons du sommet 2 (constante de couplage J_{AX} = 6 Hz) donne un doublet à 4,24 ppm.
  . protons méthyléniques du sommet 2 : couplés avec le proton du sommet 1 (J_{AX} = 6 Hz) donnent un doublet à 2,95 ppm.
  . proton acide : pic à 4,78 ppm.

c) Préparation de la triméthyl-4,5,7 indanone : (III)

Nous avons modifié la méthode de préparation donnée par Baddeley, Holt et Makar (13).

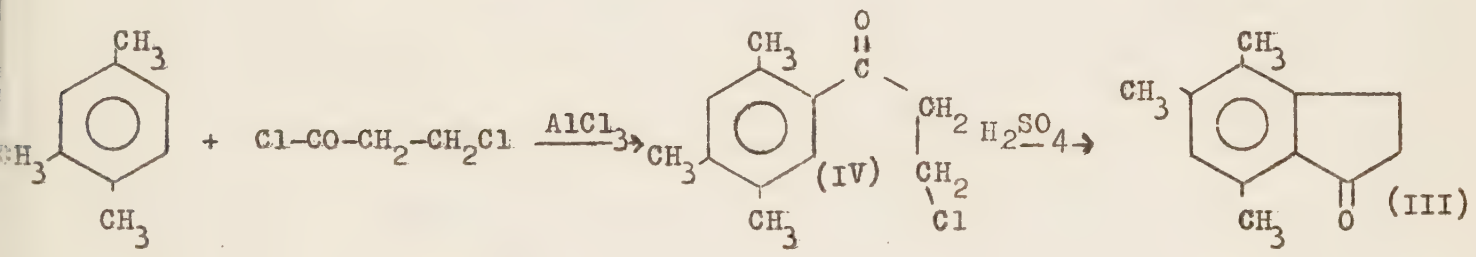
Les auteurs décarboxylent l'acide (II) par chauffage sous atmosphère d'azote en présence de chromate de cuivre en solution dans la quinoléine ; ils obtiennent un rendement de 58 %.

Nous avons préféré décarboxyler l'acide (II) par simple chauffage sous vide. L'indanone (III) est ensuite obtenue par distillation sous vide avec un rendement de 85 %.

F = 110-111°C (Litt. (13) : 110-111°C ; (12) : 104-105°C)

- Spectre d'absorption infra rouge : (pastille)
  . fonction cétonique : ν (C=O) à 1720 cm^{-1}
- Spectre de résonance mégnétique nucléaire : (solvant $CDCl_3$)
  . proton benzénique du sommet 6 : pic à 6,99 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 4,5,7 : pic à 2,20 ; 2,31 et 2,57 ppm.
  . protons méthyléniques : couplés en un système A_2B_2 avec pour constante de couplage J_{AB} = 6 Hz.
  . protons méthyléniques du sommet 2 : triplet à 2,98 ppm.
  . protons méthyléniques du sommet 3 : triplet à 2,62 ppm.

Cette méthode de préparation de l'indanone (III) décrite par Baddeley, Holt et Makar, demandant beaucoup de temps et étant fort délicate, nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation plus rapide et donnant l'indanone (III) avec un rendement plus élevé, d'après le schéma réactionnel suivant :



d) Préparation du (triméthyl-2,4,5 benzoyl)-1 chloro-2 éthane : (IV)

Le chlorure (IV) est préparé par condensation sur le pseudocumène du chlorure de l'acide β chloropropionique en présence d'un excès de chlorure d'aluminium mis en suspension dans le sulfure de carbone.

Le chlorure (IV) est obtenu avec un rendement de 90 %.

F = 47-48°C

- Spectre d'absorption infra rouge : (pastille)
  . fonction cétonique : ν (C=O) à 1675 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire : (solvant $CDCl_3$)
  . proton benzénique du sommet 3 : pic à 7,01 ppm.
  . proton benzénique du sommet 6 : pic à 7,43 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 2, 4 et 5 : pics à 2,45 et 2,26 ppm.

. protons méthyléniques de la chaîne latérale :
couplés en un système A_2B_2 avec pour constante de couplage J_{AB} = 6 Hz.
protons méthyléniques en α de la fonction cétone : triplet à 3,67 ppm.
protons méthyléniques en β de la fonction cétone : triplet à 3,32 ppm.

e) Préparation de la triméthyl-4,5,7 indanone : (III)

L'indanone (III) est obtenue par cyclisation du chlorure (IV) dans l'acide sulfurique à chaud, avec un rendement de 55 %.

F = 110-111°C (Litt. (13) : 110-111°C ; (12) : 104-105°C)

Les spectres d'absorption infra rouge et de résonance magnétique nucléaire ont déjà été décrits précédemment au paragraphe c).

II. Préparation du triméthyl-4,5,7 indanol : (V)

Il est préparé par réduction de l'indanone (III) avec de l'hydrure d'aluminium et de lithium. L'indanol (V) est obtenu avec un rendement de 95 %.

F = 118-120°C.

- Spectre d'absorption infra rouge : (pastille)
. fonction alcoolique : ν (OH) à 3280 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire : (solvant $CDCl_3$)
. proton benzénique du sommet 6 : pic à 6,92 ppm.
. protons des méthyles des sommets 4,5,7 : pics à 2,15 ; 2,25 et 2,37 ppm.
. protons méthyléniques des sommets 2 et 3 : massif complexe de 2,5 à 3 ppm.
. proton tertiaire du sommet 1 : couplé avec le groupe méthylénique du sommet 2 : massif complexe à 5,32 ppm.
. proton alcoolique : pic à 1,59 ppm.

III. Préparation du triméthyl-4,6,7 indène : (VI)

Il est préparé en déshydratant l'indanol (V) par l'acide oxalique en solution aqueuse.

Le triméthyl-4,6,7 indène est obtenu avec un rendement de 50 %.

F = 38-39°C.

- Spectre d'absorption infra rouge : (film)
  . double liaison indénique : ν (C=C) à 1615 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire : (solvant $CDCl_3$)
  . proton benzénique du sommet 5 : pic à 6,84 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 4,6,7 : pics à 2,35 ; 2,26 et 2,20 ppm.
  . protons méthyléniques du sommet 1 : couplés avec les protons éthyléniques des sommets 2 et 3 en un système ABX_2 avec pour constantes de couplage : $J_{AX} = J_{BX} = 2$ Hz. Ils donnent un triplet à 3,21 ppm.
  . protons éthyléniques des sommets 2 et 3 : couplés avec les protons méthyléniques du sommet 1 et couplés entre eux avec pour constante de couplage $J_{AB} = 6$ Hz.
  protons éthyléniques du sommet 2 : sextuplet à 6,42 ppm.
  protons éthyléniques du sommet 3 : sextuplet à 6,92 ppm.

C - PREPARATION DES TRIMETHYL-4,5,6 ET TRIMETHYL-5,6,7 INDENES

I. Préparation des triméthyl-4,5,6 et triméthyl-5,6,7 indanones

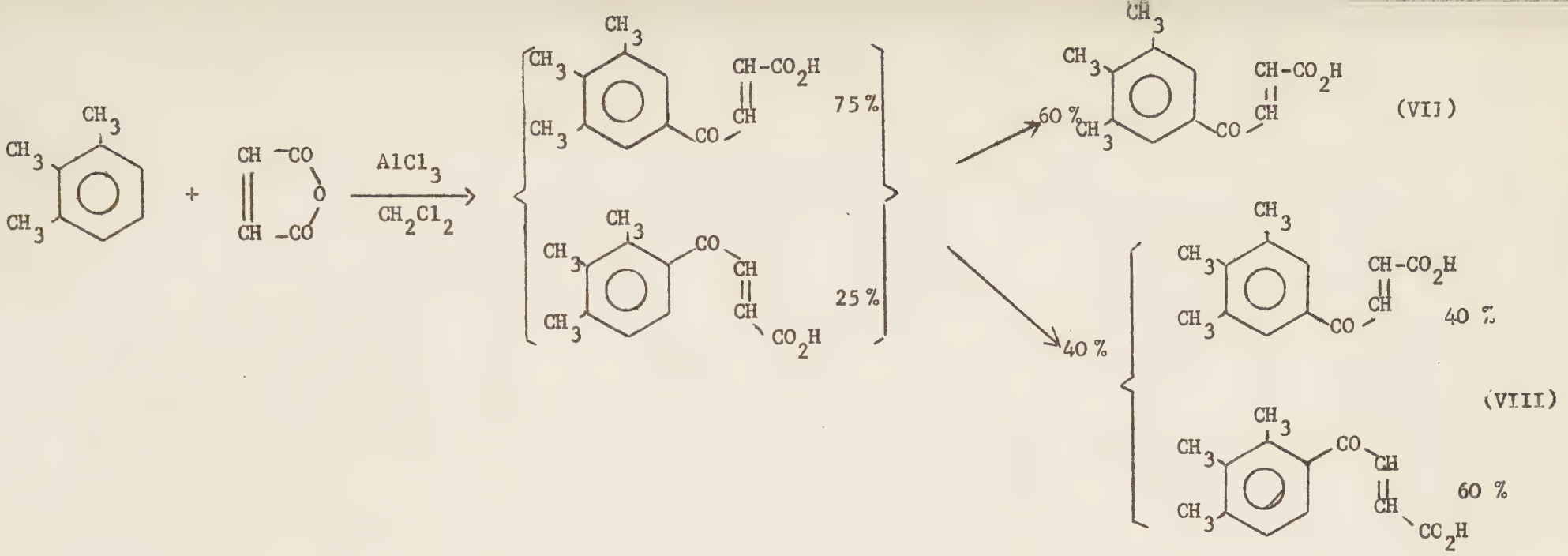
Nous n'avons trouvé aucune référence bibliographique relative à ces deux indanones.

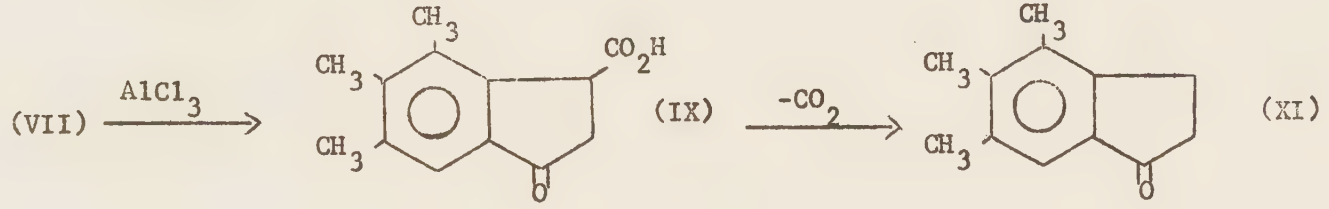
Pour les préparer, nous nous sommes adressés aux deux méthodes de synthèse utilisées pour la triméthyl-4,5,7 indanone, mais en utilisant cette fois l'hémimellitène (ou triméthyl-1,2,3 benzène) comme produit de départ.

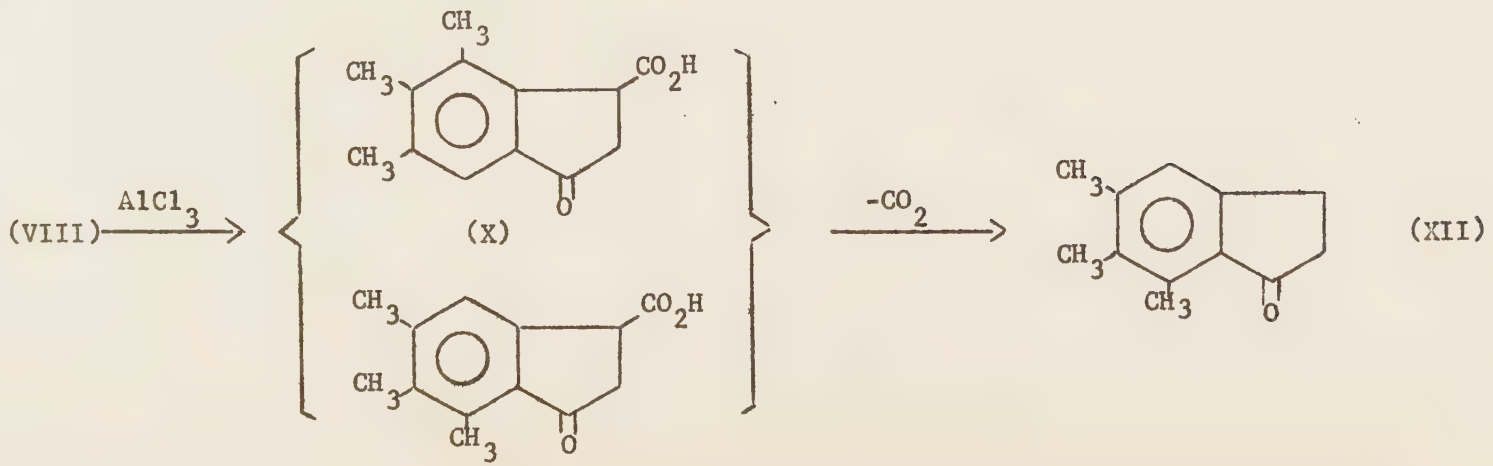
Par condensation de Friedel et Crafts du chlorure de l'acide β chloropropionique sur l'hémimellitène , on obtient un mélange de (triméthyl-2,3,4 et triméthyl-3,4,5 benzoyl)-1 chloro-2 éthane que nous n'avons pu cycliser dans l'acide sulfurique pour obtenir les indanones correspondantes. En effet, ces produits se dégradent par sulfonation dans l'acide sulfurique à chaud.

Nous avons alors repris la synthèse utilisée par Baddeley, Holt et Makar (13) pour préparer la triméthyl-4,5,7 indanone.

La condensation de l'anhydride maléique sur l'hémimellitène conduit aussi à un mélange d'isomères (75 % d'acide β triméthyl-3,4,5 benzoylacrylique, 25 % d'acide β triméthyl-2,3,4 benzoylacrylique) dont nous avons pu isoler une partie de l'isomère -3,4,5 (VII). Celui-ci conduit, par cyclisation puis décarboxylation à la triméthyl-4,5,6 indanone (X). Le mélange des isomères (VIII) restant conduit par cyclisation et décarboxylation à la triméthyl-5,6,7 indanone (XII) contenant 2 % d'indanone (X). (Pourcentage déterminé par chromatographie en phase gazeuse).


AlCl3
CH2Cl2
75 %
25 %
60 %
40 %
40 %
60 %
(VII)
(VIII)


(VII)
AlCl3
(IX)
-CO2
(XI)


(VIII)
AlCl3
(X)
-CO2
(XII)

On constate que l'addition de l'anhydride maléique se fait de préférence en position méta plutôt qu'en position ortho, alors que celle-ci est, en ce qui concerne les effets électroniques, la plus favorisée pour une substitution électrophile. On peut supposer que l'encombrement stérique dû aux groupes méthyles, gêne la substitution en position ortho.

En fait, le problème doit être plus complexe (influence du solvant, influence de la nature du substituant, influence des concentrations des réactifs). Nous rencontrerons plus loin, à l'occasion de l'acylation de l'hémimellitène qui donne un mélange de triméthyl-2,3,4 et triméthyl-3,4,5 acétophénones un problème similaire.

a) Préparation des acides β (triméthyl-2,3,4 et triméthyl -3,4,5) benzoylacryliques

Ils sont préparés par action sur l'hémimellitène de l'anhydride maléique en présence de chlorure d'aluminium en excès, mis en suspension dans le chlorure de méthylène et en atmosphère de chlorure d'hydrogène.

On obtient avec un rendement de 47 % un mélange d'isomères : 25 % d'isomère -2,3,4 et 75 % d'isomère -3,4,5.

Par différence de solubilité en milieu acide ou dans le chloroforme, on parvient à isoler 80 % de l'isomère -3,4,5 (VII). Les 20 % restant forment avec l'isomère -2,3,4 un mélange (VIII) duquel nous n'avons pu isoler aucun des deux isomères.

- Acide β triméthyl-3,4,5 benzoylacrylique (VII) :

F = 186°C

- Spectre d'absorption infra rouge : (solvant $CHCl_3$)
  - . fonction acide : ν (C=O) à 1710 cm^{-1}
  - . fonction cétonique : ν (C=O) à 1670 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire : (solvant $CDCl_3$)
  - . protons benzéniques des sommets 2 et 6 : pic à 7,65 ppm.
  - . protons des méthyles des sommets 3 et 5 : pic à 2,33 ppm.
  - . protons du méthyle du sommet 4 : pic à 2,23 ppm.
  - . protons éthyléniques de la chaîne latérale :

    couplés avec pour constante de couplage J_{AB} = 16 Hz.

proton en α de la fonction cétone : doublet à 8,01 ppm.
proton en β de la fonction cétone : doublet à 6,86 ppm.
. proton acide : pic à 10,55 ppm.

- Mélange d'acides β (triméthyl-2,3,4 et triméthyl-3,4,5) benzoylacrylique (VIII) :

F ≃ 126°C

- Spectre d'absorption infra rouge du mélange : (solvant $CHCl_3$)
  . les ν (C=O) de la fonction acide des deux isomères donnent un même pic à 1710 cm^{-1}.
  . de même les ν (C=O) de la fonction cétonique des deux isomères donnent un seul pic à 1670 cm^{-1}.

- Spectre de résonance magnétique nucléaire de l'acide β triméthyl -2,3,4 benzoylacrylique : (solvant : $(CD_3)_2SO$)

Dans le spectre du mélange (VIII), nous avons pu distinguer les pics relatifs à l'isomère -2,3,4.

. protons benzéniques des sommets 5 et 6 :
  couplés entre eux avec pour constante de couplage J_{AB} = 9 Hz.
  proton du sommet 5 : pic à 7,09 ppm.
  proton du sommet 6 : pic à 7,28 ppm.
. protons du méthyle des sommets 2,3 et 4 : pics à 2,23 et 2,33ppm
. protons éthyléniques de la chaîne latérale :
  couplés avec pour constante de couplage J_{AB} = 16 Hz.
  proton en α de la fonction cétone : doublet à 7,61 ppm.
  proton en β de la fonction cétone : doublet à 6,62 ppm.
. proton acide : pic à 10,55 ppm.

b) Préparation de l'acide céto-3 triméthyl-5,6,7 carboxylique-1 indane (IX)

L'acide (IX) est obtenu par cyclisation de l'acide (VIII) dans un mélange de chlorure d'aluminium et de chlorure de sodium fondu vers 110°C. Le rendement est de 78 %.

F = 200°C

- Spectre d'absorption infra rouge : (solvant $CHCl_3$)
  . fonction acide
  . fonction cétonique
  } les ν (C=O) des deux fonctions donnent un même pic à 1710 cm^{-1}

- Spectre de résonance magnétique nucléaire : (solvant $(CD_3)_2SO$)
  - . proton benzénique du sommet 4 : pic à 7,39 ppm.
  - . protons des méthyles des sommets 5,6 et 7 : pics à 2,30 et 2,37 ppm.
  - . proton tertiaire du sommet 1 : couplé avec le proton du sommet 2, constantes de couplage J_{AX} = 3 Hz ; J_{BX} = 7 Hz. quadruplet à 4,27 ppm.
  - . protons méthyléniques du sommet 2 : couplés avec 2 protons du sommet 1, ils ne sont pas équivalents. Ils donnent deux doublets à 2,90 et 2,78 ppm.
  - . proton acide : non identifié.

c) Préparation du mélange des acides : céto-3 (triméthyl-5,6,7 et triméthyl-4,5,6) carboxylique -1 indanes : (X)

Le mélange (X) est obtenu par cyclisation du mélange (VIII) dans du chlorure d'aluminium et du chlorure de sodium fondus vers 110°C. Le rendement est de 33 %.

Mélange : F $\simeq$ 180°C

L'acide céto-3 (triméthyl-4,6,7) carboxylique-1 indane a été isolé, par sublimation sous vide, lors de la décarboxylation du mélange (X).

F = 190-192°C

- Spectre d'absorption infra rouge
  - . les ν (C=O) de la fonction acide et cétonique donnent un même pic à 1705 cm^{-1}.
- Spectre de résonance magnétique nucléaire
  - . proton benzénique du sommet 7 : pic à 7,38 ppm.
  - . protons du méthyle des sommets 4,5 et 6 : pics à 2,60 ; 2,39 et 2,22 ppm.
  - . proton tertiaire du sommet 1 : couplé avec les protons du sommet 2, constante de couplage J_{AX} = 6 Hz. doublet à 4,19 ppm.
  - . protons méthyléniques du sommet 2 : couplés avec le proton du sommet 1, constante de couplage J_{AX} = 6 Hz. doublet à 2,85 ppm.
  - . proton acide : pic à 4,22 ppm.

d) Préparation de la triméthyl-4,5,6 indanone:(XI)

Cette indanone est obtenue en décarboxylant l'acide (IX) par chauffage sous vide vers 200°C. On la recueille par sublimation sous vide avec un rendement de l'ordre de 5 à 10 %.

F = 75-76°C

- Spectre d'absorption infra rouge : (solvant $CHCl_3$)
  . fonction cétonique : ν (C=O) à 1700 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire : (solvant $CDCl_3$)
  . proton benzénique du sommet 7 : pic à 7,38 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 4, 5 et 6 : Pic à 2,24 et à 2,31 ppm.
  . protons méthyléniques des sommets 2 et 3 :
  couplés en un système A_2B_2, donnant un massif de 2,5 à 3,1 ppm

e) Préparation de la triméthyl-5,6,7 indanone:(XII)

Cette indanone est obtenue en décarboxylant le mélange d'acides (X) par chauffage sous vide vers 200°C. On la recueille par sublimation sous vide avec un rendement de 5 à 10 %, contenant 2 % environ d'isomère -4,5,6. (XI). (Pourcentage déterminé par chromatographie en phase gazeuse)

F = 50°C

- Spectre d'absorption infra rouge : (solvant $CHCl_3$)
  . fonction cétonique : ν (C=O) à 1690 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire : (solvant $CDCl_3$)
  . proton benzénique du sommet 4 : pic à 7,01 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 7,5 et 6 : pics à 2,57 ; 2,30 et 2,16 ppm.
  . protons méthyléniques des sommets 2 et 3 :
  couplés en un système A_2B_2 donnant un massif complexe de 2,4 à 3 ppm.

II. Préparation du triméthyl-4,5,6 indanol (XIII)

Il est préparé par réduction de l'indanone (XI) avec de l'hydrure d'aluminium et de lithium. L'indanol (XIII) est obtenu avec un rendement de 85 %.

F = 100-102°C

- Spectre d'absorption infra rouge : (solvant $CHCl_3$)
  . fonction alcoolique : ν (O-H) à 3600 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire : (solvant $CDCl_3$)
  . proton benzénique du sommet 7 : pic à 7,13 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 4, 5 et 6 : pics à 2,25 et à 2,35 ppm.
  . protons méthyléniques des sommets 2 et 3 : massif complexe de 2,4 à 3 ppm.
  . proton tertiaire du sommet 1 : couplé avec les protons du sommet 2, avec la constante de couplage J = 6 Hz. Il donne un triplet à 5,25 ppm.
  . proton alcoolique : pic à 1,72 ppm.

III. Préparation du triméthyl-5,6,7 indanol : (XIV)

Il est préparé par réduction de l'indanone (XII) avec de l'hydrure d'aluminium et de lithium. L'indanol est obtenue avec un rendement de 25 %.

F = 66-68°C

- Spectre d'absorption infra rouge : (solvant $CHCl_3$)
  . fonction alcoolique : ν (O-H) à 3600 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire : (solvant $CDCl_3$)
  . proton benzénique du sommet 4 : pic à 6,94 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 7,6,5 : pics à 2,37 ; 2,28 et 2,18 ppm.
  . protons méthyléniques des sommets 2 et 3 : massif complexe de 2,5 à 3 ppm.
  . proton tertiaire du sommet 1 : massif complexe à 5,25 ppm.
  . proton alcoolique : pic à 1,54 ppm.

IV. Préparation du triméthyl-5,6,7 indène : (XV)

Il est préparé en déshydratant l'indanol (XIII) par l'acide oxalique en solution aqueuse.

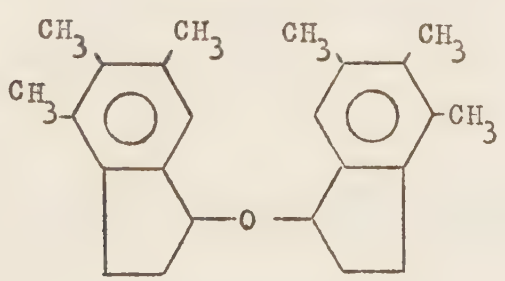
Le triméthyl-5,6,7 indène est obtenu avec un rendement de l'ordre de 10 %.

$E_{b\ 0,4-0,5}$ = 83-84°C $\qquad\qquad$ n_D^{25} = 1,5660

- Spectre d'absorption infra rouge : (film)
  . double liaison indénique : ν (C=C) à 1620 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire : (solvant $CDCl_3$)
  . proton benzénique du sommet 4 : pic à 7,06 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 5,6,7 : pics à 2,29 et 2,20 ppm
  . protons méthyléniques du sommet 1:
  couplés avec les protons éthyléniques des sommets 2 et 3 en un système ABX_2 avec pour constantes de couplage : $J_{AX} = J_{BX}$ = 1,8 Hz ; ils donnent un massif à 3,25 ppm.
  . protons éthyléniques des sommets 2 et 3 : couplés avec les protons méthyléniques du sommet 1 et couplés entre eux avec pour constante de couplage J_{AB} = 6 Hz.
  proton éthylénique du sommet 2 : sextuplet à 6,42 ppm.
  proton éthylénique du sommet 3 : sextuplet à 6,79 ppm.

Lors de la déshydratation de la triméthyl-4,5,6 indanol (XIII), on a constaté la formation de bis(triméthyl-4,5,6 indanyle-1)oxyde que l'on a pu isoler.

F = 127-129°C



- Spectre d'absorption infra rouge : (solvant $CHCl_3$)
  . Fonction éther : ν (C-O) à 1330 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire:(solvant $CDCl_3$)
  . proton benzénique du sommet 7 : pic à 7,03 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 4,5,6 : pics à 2,12 et 2,22 ppm
  . protons méthyléniques des sommets 2 et 3 :
  massif complexe de 2,3 à 2,9 ppm.
  . proton tertiaire du sommet 1 : triplet à 5,12 ppm.

V. Préparation du triméthyl-4,5,6 indène (XVI)

Il est préparé en déshydratant l'indanol (XIV) par distillation, sous vide, en présence de sulfate de magnésium anhydre.

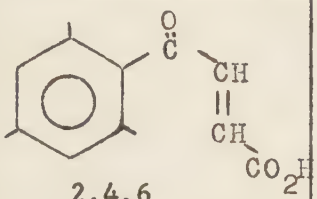
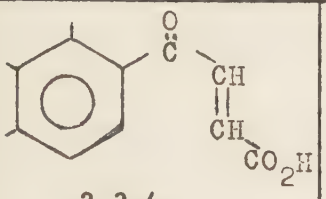
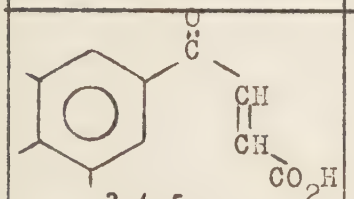
Le triméthyl-4,5 6 indène a été obtenu avec un rendement de 30 %.

$E_{b\ 0.1} = 74°C$

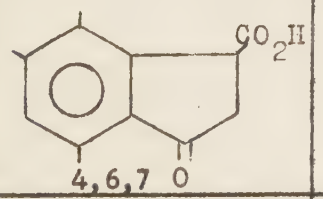
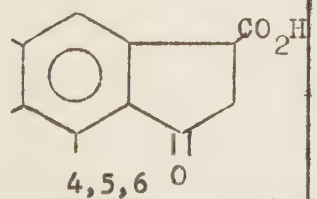
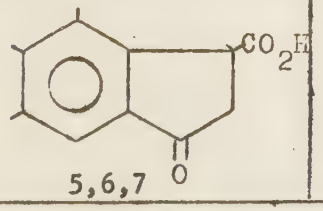
- Spectre d'absorption infra rouge : (film)
  . double liaison indénique : ν (C=C) à 1610 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire : (solvant $CDCl_3$)
  . proton benzénique du sommet 7 : pic à 7,12 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 4,5,6 : pics à 2,22 ; 2,32 et 2,37 ppm.
  . protons méthyléniques du sommet 1 :
  couplés avec les protons éthyléniques des sommets 2 et 3 en un système ABX_2 avec pour constantes de couplage : $J_{AX} = J_{BX} = 1,8$ Hz. Ils donnent un massif à 3,31 ppm.
  . protons éthyléniques des sommets 2 et 3 :
  couplés avec les protons méthyléniques du sommet 1 et couplés entre eux avec pour constante de couplage : $J_{AB} = 6$ Hz.
  proton éthylénique du sommet 2 : sextuplet à 6,41 ppm.
  proton éthylénique du sommet 3 : sextuplet à 6,78 ppm.

D - TABLEAUX COMPARATIFS DES SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

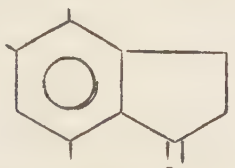
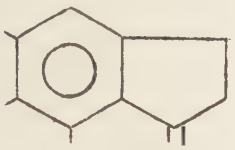
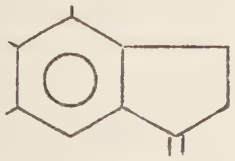
I. Acides benzoyl-acryliques

	Protons benzéniques	Protons éthyléniques en α du C=O	Protons éthyléniques en β du C=O	Protons méthyliques
 2,4,6	sommets 3 et 5 1 pic à 6,95 ppm	doublet 7,38 ppm	doublet 6,45 ppm	sommets 2,6 2,16 ppm sommet 4 : 2,32 ppm
 2,3,4	couplés : J_{AB} = 9 Hz sommet 5 7,09 ppm sommet 6 7,28 ppm	doublet 8,01 ppm	doublet 6,86 ppm	sommets 2,3,4 2,33 et 2,23 ppm
 3,4,5	sommets 2 et 6 7,65 ppm	doublet 7,61 ppm	doublet 6,62 ppm	sommets 3,5 2,33 ppm sommet 4 2,23 ppm

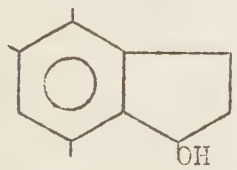
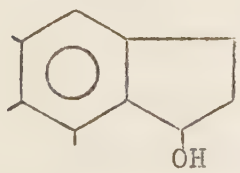
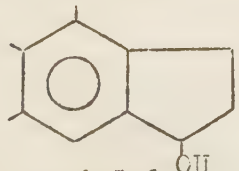
II. Acides céto-3 carboxylique-1 indanes

	Protons benzéniques	Protons III^{aires} en 1	Protons II^{aires} en 2	Protons méthyliques
 4,6,7	en 5 7,13 ppm	doublet 4,24 ppm	doublet 2,95 ppm	en 4,6,7 2,61 et 2,35 et 2,27 ppm
 4,5,6	en 7 7,38 ppm	doublet 4,19 ppm	doublet 2,85 ppm	en 4,5,6 2,60 et 2,39 et 2,22 ppm
 5,6,7	en 4 7,39 ppm	quadruplet 4,27 ppm	doublets 2,90 et 2,78 ppm	en 5,6,7 2,37 et 2,30 ppm

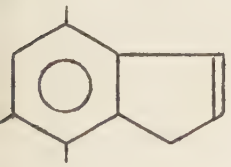
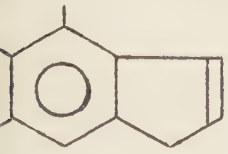
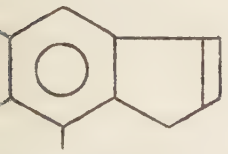
III. Indanones

	Protons benzéniques	Protons des sommets 2	Protons des sommets 3	Protons méthyliques
 4,5,7 O	en 6 6,99 ppm	doublet 2,62 ppm	doublet 2,98 ppm	en 4,5,7 2,57 et 2,31 et 2,20 ppm
 5,6,7 O	en 4 7,01 ppm	doublet 2,59 ppm	doublet 2,94 ppm	en 5,6,7 2,57 et 2,30 et 2,16 ppm
 4,5,6 O	en 7 7,38 ppm	massif complexe 2,5 à 3,1 ppm		en 4,5,6 2,31 et 2,24 ppm

IV. Indanols

	Protons benzéniques	Protons en 2 et 3	Protons méthyliques
 4,5,7	en 6 6,92 ppm	complexe A_2B_2 2,5 à 3 ppm	en 4,5,7 2,37 et 2,25 et 2,15 ppm
 5,6,7	en 4 6,94 ppm	2,5 à 3 ppm	en 5,6,7 2,37 et 2,28 et 2,18 ppm
 4,5,6	en 7 7,13 ppm	2,4 à 3 ppm	en 4,5,6 2,35 et 2,25 ppm

V. Indènes

	Protons benzéniques	Protons des sommets couplés système ABX_2			Protons méthyliques
		1	2	3	
 4,6,7	en 5 6,84 ppm	3,21 ppm	6,42 ppm J_{AB} = 6 Hz	6,92 ppm	en 4,6,7 2,35 et 2,26 et 2,20 ppm
 4,5,6	en 7 7,12 ppm	3,31 ppm	6,42 ppm J_{AB} = 6 Hz	6,78 ppm	en 4,5,6 2,29 et 2,20 ppm
 5,6,7	en 4 7,06 ppm	3,25 ppm	6,42 ppm J_{AB} = 6 Hz	6,79 ppm	en 5,6,7 2,37 et 2,32 et 2,22 ppm

E - CONCLUSION RELATIVE AUX PREPARATIONS DES TRIMETHYL-INDENES

Nous n'avons pu préparer que le triméthyl-4,6,7 indène en quantité suffisante pour faire une étude complète de polymérisation cationique. Les nombreuses difficultés rencontrées pour les synthèses partant de l'hémimellitène (faibles rendements, mélange d'isomères) nous ont empêchés d'obtenir suffisamment de triméthyl-5,6,7 indène et de triméthyl-4,5,6 indène pour faire une étude de polymérisation cationique.

Il reste un dérivé triméthylé de l'indène dont la synthèse n'a jamais été tentée : il s'agit du triméthyl-4,5,7 indène qui pourrait être préparé à partir de la triméthyl-4,6,7 indanone, non encore isolée. Cette indanone pourrait être obtenue par synthèse malonique à partir du chlorométhyle mésitylène.

Cependant l'étude bibliographique (14),(15),(16), de la chlorométhylation du mésitylène nous a révélé qu'on obtenait, en fait, un mélange d'isomères : (triméthyl-2,4,5, triméthyl-2,3,6, triméthyl-2,3,5) chlorométhyl-1 benzène qui n'ont pu être séparés par chromatographie en phase gazeuse.

Ce difficile problème de séparation sortant nettement du cadre des recherches que nous nous étions proposées, nous n'avons pas poursuivi plus loin l'étude des triméthyl-indènes, et nous nous sommes intéressés aux triméthyl-styrènes dont certains n'étaient pas encore connus et dont la polymérisation cationique nous a semblé devoir être intéressante.

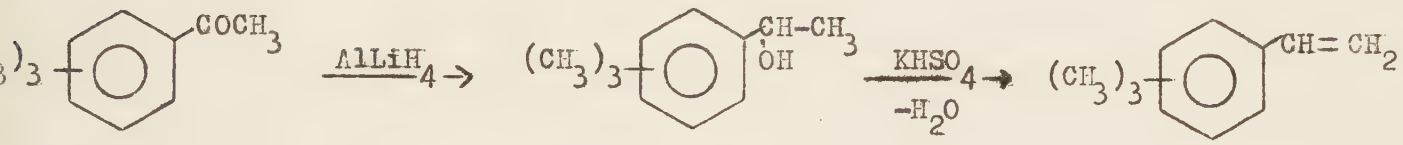
Deuxième partie

P R E P A R A T I O N D E S T R I M E T H Y L - S T Y R E N E S

A - PRINCIPE DE LA SYNTHESE DES TRIMETHYL-STYRENES

Nous n'avons trouvé de références bibliographiques qu'au sujet des triméthyl-2,4,6 et triméthyl-2,4,5 styrènes.

Nous avons préparé les triméthyl-styrènes à partir des triméthyl-acétophénones correspondantes, d'après le schéma réactionnel ci-dessous, en suivant les travaux de Guss (17) et de Nystrom et Brown (18) qui préparent ainsi le triméthyl-2,4,6 styrène.



Sianesi (19) propose trois autres méthodes pour obtenir des styrènes substitués :

- déshydrohalogénation de l'α ou du β halogéno éthyl benzène correspondant ;

- décarboxylation de l'acide cinnamique correspondant ;

- action du phényl magnésium correspondant sur un halogénure de vinyle, d'après Kharash et Fuchs (20).

B - PREPARATION DES TRIMETHYL ACETOPHENONES

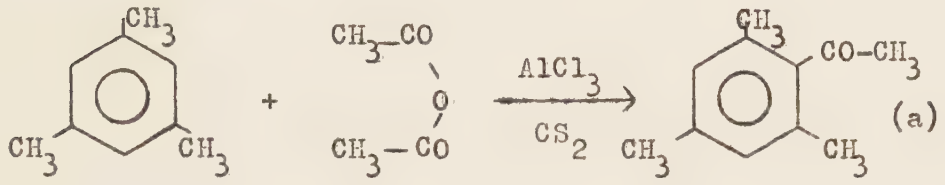
I. Préparation de la triméthyl-2,4,6 acétophénone : (a)

La littérature donne de nombreuses méthodes de préparation de cette cétone :

- Synthèse magnésienne décrite par Fuson et Corse (21), Kohler, Jacobs et Sonnichsen (22) et Kharash, Morrison et Urry (23).

- Acylation utilisant l'acide perchlorique comme catalyseur et préconisé par Dorofeenko et ses collaborateurs (24),(25),(26),(27).

Nous avons préféré la méthode de Noller et Adams (28). Elle consiste en une condensation de l'anhydride acétique par réaction de Friedel et Crafts sur le mésitylène, le chlorure d'aluminium, en solution dans le sulfure de carbone, étant utilisé comme catalyseur.



L'acétophénone (a) a été obtenue avec un rendement de 89 %.

E_{3-4} = 63-5°C $\quad$ n_D^{25} = 1,5151

Litt. : (28) : n_D^{20} = 1,5175 $\quad$ E_3 = 90°C $\quad$ E_{733} = 240,5°C

(26) : n_D^{20} = 1,5155 $\quad$ E_{760} = 240-8°C

(29) : n_D^{20} = 1,5169 $\quad$ E_{31} = 133-4°C

- Spectre d'absorption infra rouge :

. fonction cétonique : ν(C=O) à 1700 cm^{-1}

Ce qui correspond à la description donnée par Cavinka, Belovsky et Adamek (30).

- Spectre de résonance magnétique nucléaire :

. protons benzéniques des sommets 3 et 5 : pic à 6,77 ppm.

. protons des méthyles des sommets 2 et 6 : pic à 2,15 ppm.

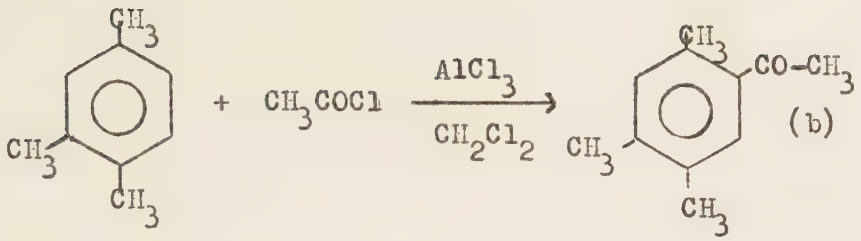
. protons du méthyle du sommet 4 : pic à 2,22 ppm.

. protons du méthyle en α du CO : pic à 2,37 ppm.

II. Préparation de la triméthyl-2,4,5 acétophénone : (b)

Razumovskaya, Belgakova et Konel'skaya (31) préparent cette acétophénone en acétylant le pseudocumène par le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique, le chlorure d'aluminium, en solution dans le tétrachlorure de carbone, étant pris comme catalyseur.

Nous avons appliqué au pseudocumène la méthode de synthèse utilisée pour la triméthyl-2,4,6 acétophénone, mais en employant le chlorure d'acétyle à la place de l'anhydride acétique, et le chlorure de méthylène comme solvant à la place du sulfure de carbone.



L'acétophénone (b) a été obtenue avec un rendement de 70 %.

E_{2-3} = 81-85°C $\qquad$ n_D^{25} = 1,5375

Litt. (31) : E_{15-16} = 132-3°C

- Spectre d'absorption infra rouge :
  . fonction cétone : ν (C=O) à 1680 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire :
  . proton benzénique du sommet 6 : pic à 7,46 ppm.
  . proton benzénique du sommet 3 : pic à 6,95 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 2,4,5 : pics à 2,44 et à 2,19 ppm.
  . protons du méthyle en α du CO : pic à 2,46 ppm.

III. Préparation des triméthyl-2,3,4 et triméthyl-3,4,5 acétophénones

a) Acétylation de l'hémimellitène

L'acétylation de l'hémimellitène conduit à un mélange d'isomères ortho et méta.

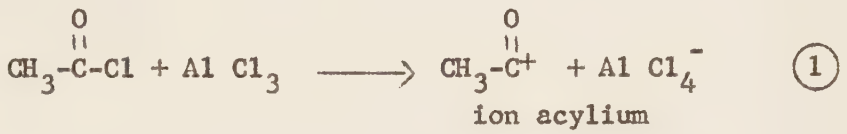
D'après les calculs de Morino et Brown (32) menés à partir de la réactivité relative du benzène et du toluène vis à vis de l'acétylation, on devrait obtenir 65 % d'isomère ortho (position normalement plus favorisée) et 35 % d'isomère méta. Expérimentalement, ces mêmes auteurs obtiennent 21 % d'isomère ortho et 79 % d'isomère méta avec le mélange chlorure d'acétyle, chlorure d'aluminium et le dichloro éthane comme solvant.

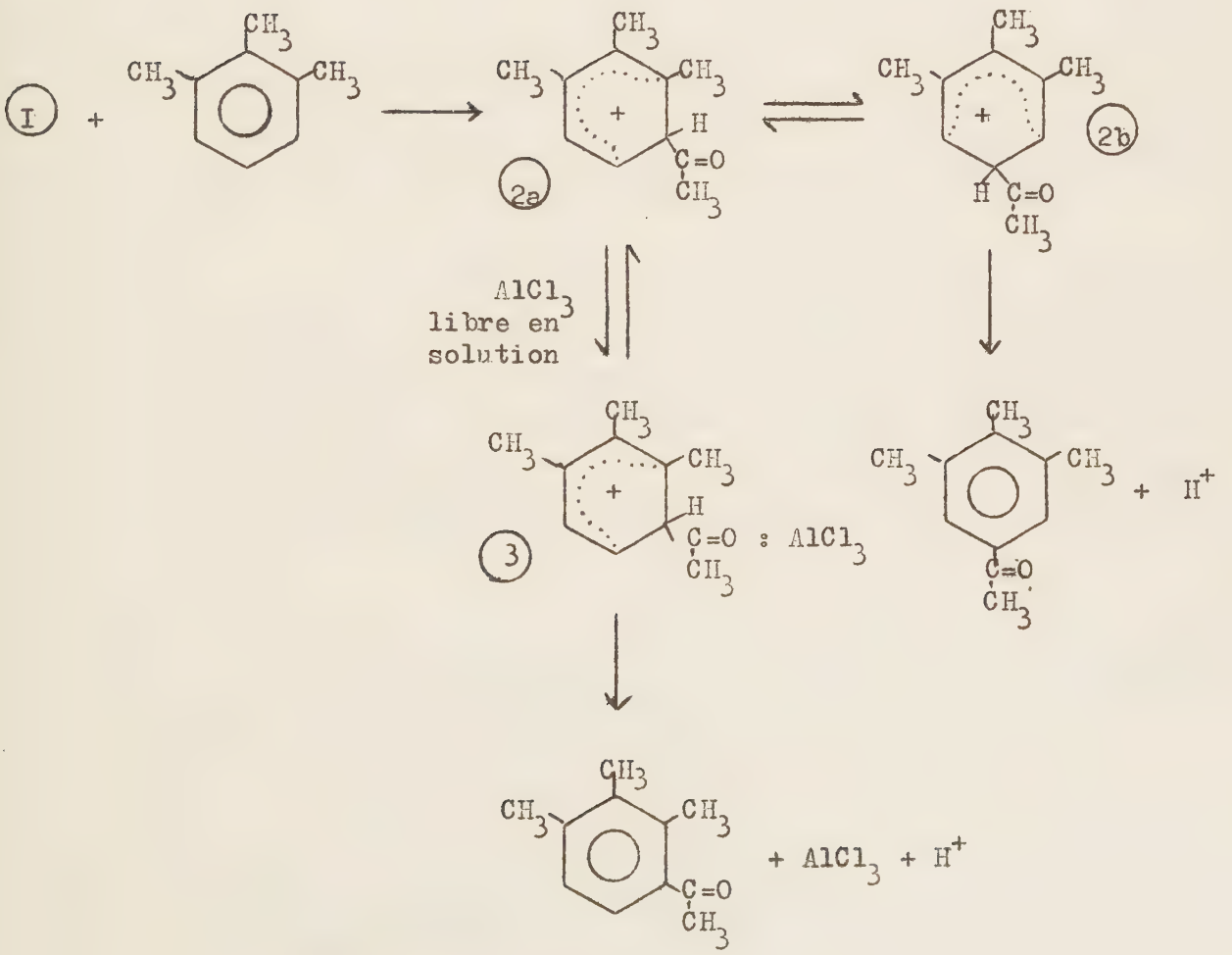
Buu-Hoï, Jacquignon et Roussel (33) et (34) obtiennent 45 % d'isomère ortho et 55 % d'isomère méta avec les mêmes réactifs et l'éther de pétrole comme solvant.

Il semble que les résultats obtenus dépendent de nombreux facteurs.

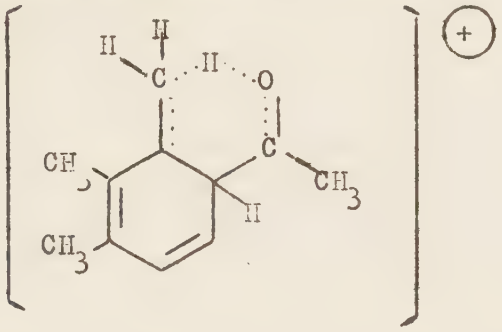
Friedman et Honour (34) font intervenir le mode d'introduction et la concentration des réactifs.

Lors de l'acétylation par le chlorure d'acétyle, ces auteurs supposent la formation concurrentielle de deux complexes (2a) et (2b) conduisant, l'un, par un processus du 3ème ordre à l'isomère ortho avec intervention d'une molécule de chlorure d'aluminium libre, l'autre par un processus du 2ème ordre à l'isomère méta par décomposition intramoléculaire.





Le complexe 2a est plus stable que le complexe 2b, puisque la charge (+) se trouve répartie sur deux méthyles et qu'il y a stabilisation intramoléculaire par liaison hydrogène :



Ce complexe se formera donc plus facilement lors de l'attaque de l'ion acylium (1) .

Lorsqu'ils utilisent le mode d'introduction que Scharwin (36) emploie pour acétyler la tétraline (addition du mélange chlorure d'acétyle-carbure en solution dans le sulfure de carbone sur le chlorure d'aluminium dans le même solvant à 0°C) en travaillant avec des solutions diluées, Friedman et Honour obtiennent 100 % d'isomère ortho, étant donné la présence de molécules libres de chlorure d'aluminium dans le mélange réactionnel. Celles-ci favorisent un processus du 3ème ordre.

Par contre, lorsqu'ils utilisent le mode d'introduction de Morino et Brown (32) (addition du complexe chlorure d'acétyle, chlorure d'aluminium dans le nitrométhane sur le carbure dans le même solvant à 25°C) avec des solutions diluées, Friedman et Honour obtiennent plus de 95 % d'isomère méta, étant donné le peu de molécules de chlorure d'aluminium libres dans le milieu réactif, ce qui favorise le processus du 2ème ordre.

Nous avons constaté que, lorsqu'on utilise l'anhydride acétique comme agent acétylant, le procédé Scharwin à 0°C avec des solutions diluées ne donne lieu à aucune acétylation.

Par contre, avec la méthode de Noller et Adams (28) où l'on travaille à reflux du sulfure de carbone et avec des solutions plus concentrées, on obtient 85 % d'isomère ortho et 15 % d'isomère méta.

Le complexe anhydride acétique, chlorure d'aluminium se forme donc plus facilement à température et à concentrations élevées, ce qui s'explique par la difficulté de rompre la molécule pour former l'ion acylium.

Ensuite ce complexe conduit à l'isomère ortho ou à l'isomère méta suivant sans dout_ le même schéma réactionnel que celui donné par Friedman et Honour pour le complexe chlorure d'acétyle, chlorure d'aluminium.

Toutefois, Olah, Moffatt, Kuhn et Hardie (37) ont constaté que, lors de l'acétylation du toluène dans le nitrométhane, le complexe anhydride acétique, chlorure d'aluminium était plus réactif que le complexe chlorure d'acétyle, chlorure d'aluminium.

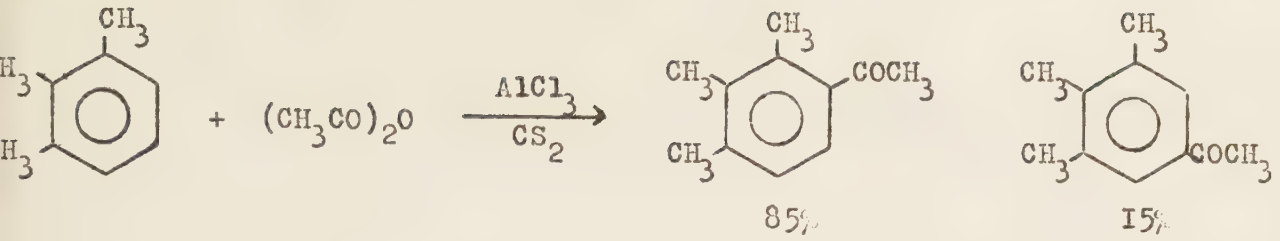
En résumé, deux faits essentiels peuvent être dégagés : le complexe anhydride acétique, chlorure d'aluminium se forme plus difficilement que le complexe chlorure d'acétyle, chlorure d'aluminium, mais il est par contre plus réactif. D'autre part la présence de molécules de chlorure d'aluminium libres dans le milieu réactionnel, favorise la formation de l'isomère ortho.

b) Préparation de la triméthyl-2,3,4 acétophénone : (c)

Friedman et Honour (35) annoncent qu'ils obtiennent 100 % de triméthyl-2,3,4 acétophénone en utilisant le procédé Scharwin (36) avec des solutions diluées.

Nous avons repris ce mode de préparation, mais nous n'avons obtenu que 83 % d'isomère ortho, sans doute à cause de l'imprécision des données expérimentales fournies par les auteurs qui ne nous permettent pas de travailler rigoureusement dans les mêmes conditions.

Nous avons donc séparé la triméthyl-2,3,4 acétophénone de son isomère -3,4,5 par chromatographie en phase gazeuse, à partir d'un mélange obtenu par acétylation de l'hemimellitène suivant la méthode de Noller et Adams (28) employée pour préparer la triméthyl-2,4,6 acétophénone



Le mélange contenant 85 % d'isomère -2,3,4 est obtenu avec un rendement de 80 %.

La séparation par chromatographie en phase gazeuse se fait avec un rendement de 30 %.

E_{4-5} = 86-87°C $\qquad$ n_D^{25} = 1,5387

Litt. (34): E_{760} = 258-60°C

Litt. (35) : $E_{0,5}$ = 73°C $\qquad$ n_D^{25} = 1,5384

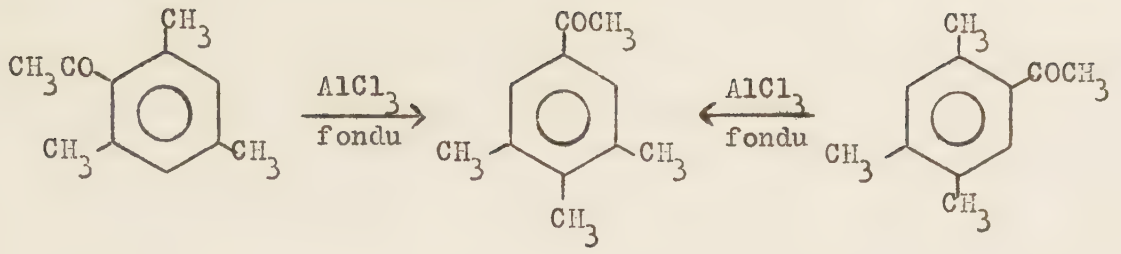
- Spectre d'absorption infra rouge :
  . fonction cétone : ν (C=O) à 1687 cm^{-1}.
- Spectre de résonance magnétique nucléaire :
  . proton benzénique du sommet 6 : couplé avec le proton du sommet 5 avec une constante de couplage J_{AB} = 8 Hz. Donne un doublet à 7,29 ppm.
  . proton benzénique du sommet 5 : doublet à 6,98 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 2,3,4 : pics à 2,08 ; 2,16 et 2,35 ppm.
  . protons du méthyle en α du CO : pic à 2,47 ppm.

Ce spectre correspond à la description donnée par Friedman et Honour (35).

c) Préparation de la triméthyl-3,4,5 acétophénone : (d)

Baddeley (38) a constaté que dans un mélange fondu de chlorure d'aluminium et de chlorure de sodium, un certain nombre d'acétophénones polyméthylées pouvaient s'isomériser à cause de la mobilité des groupes méthyles et du groupe acétyle.

Ainsi les triméthyl-2,4,6 et triméthyl-2,4,5 acétophénones s'isomérisent en triméthyl-3,4,5 acétophénone.



Nous avons repris cette méthode de préparation en utilisant la triméthyl-2,4,6 acétophénone avec un mélange fondu à 165°C.

La réaction s'effectue avec un rendement de 75 %, mais nous avons constaté que l'isomérisation n'était pas totale.

En effet nous avons obtenu un mélange contenant 4 % d'isomère -2,4,6, 11 % d'isomère -2,4,5 et 85 % d'isomère -3,4,5.

On peut donc constaté, comme le signale Baddeley et Varma (39) que l'isomérisation de l'isomère -2,4,6 en isomère -3,4,5 passe par l'intermédiaire de l'isomère -2,4,5, et d'après ces auteurs le passage de l'isomère -2,4,5 à l'isomère -3,4,5 serait le plus difficile.

Toutefois, nous avons isolé la triméthyl-3,4,5 acétophénone par distillation sous vide avec un rendement de 40 %.

$E_{0,5-0,6}$ = 91-92°C $\quad n_D^{25} = 1,5425$

Litt. : (34),(33) : $n_D^{21,8} = 1,5451$ $\quad E_{760} = 260-64$

(39) : $E_{20} = 137-40°C$

(35) : $E_{0,5} = 81°C$ $\quad n_D^{25} = 1,5421$

(40) : $E_3 = 101,5°C$ $\quad n_D^{25} = 1,5420$

- Spectre d'absorption infra rouge :
  - . fonction cétone : ν (C=O) à 1680 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire :
  - . protons benzéniques des sommets 2 et 6 : pic à 7,46 ppm.
  - . protons des méthyles des sommets 3,5 : pics à 2,20 ppm.
  - . protons du méthyle du sommet 5 : pic à 2,07 ppm.
  - . protons du méthyle en α du CO : pic à 2,43 ppm.

Ce spectre correspond à la description donnée par Friedman et Honour (35).

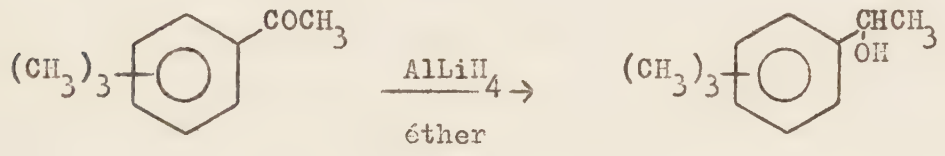
C - PREPARATION DES (TRIMETHYL PHENYL)-1 ETHANOL-1

Buck, Coles, Kennedy et Morton (41) préparent le (triméthyl -2,4,6 phényl)-1 éthanol-1, par réduction de l'acétophénone correspondante avec de l'hydrogène à 100-120°C sous 100 atmosphères, le chromite de cuivre étant utilisé comme catalyseur.

Koton et Smolynk (42) préparent le même alcool par la méthode de Grignard.

Nous avons préféré reprendre la méthode de préparation de Nystrom et Brown (18) concernant le (triméthyl-2,4,6 phényl)-1 éthanol-1.

Il s'agit d'une réduction de l'acétophénone correspondante avec l'hydrure d'aluminium et de lithium à reflux de l'éther.



Nous avons ainsi préparé les quatre (triméthyl phényl)-1 éthanol-1

I. Préparation du (triméthyl-2,4,6 phényl)-1 éthanol-1 : (e)

La réduction s'effectue avec un rendement de 98 %.

F = 69-71°C

Litt. : (17) : F = 67-71°C
(29) : F = 71,5-73°C
(18) : F = 67-71°C

- Spectre d'absorption infra rouge :
  . fonction alcool : ν (O-H) à 3220 cm^{-1}
- Spectre de résonance magnétique nucléaire :
  . protons benzéniques des sommets 3,5 : pic à 6,76 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 2,6 : pic à 2,34 ppm.
  . protons du méthyle du sommet 4 : pic à 2,21 ppm.
  . protons du méthyle en α du OH : couplés avec le proton du carbone de la fonction OH, avec une constante de couplage J = 6,5 Hz.
  doublet à 1,46 ppm.

. proton du carbone de la fonction OH : couplé avec les protons du méthyle en α du OH : J = 6,5 Hz.
quadruplet à 5,28 ppm.
. proton alcoolique : pic à 1,92 ppm.

II. Préparation du (triméthyl-2,4,5 phényl)-1 éthanol-1 : (f)

La réduction s'effectue avec un rendement de 98 %.

F = 36-38°C

- Spectre d'absorption infra rouge :
. fonction alcool : ν (OH) à 3340 cm^{-1}.
- Spectre de résonance magnétique nucléaire :
. proton benzénique du sommet 3 : pic à 6,81 ppm.
. proton benzénique du sommet 6 : pic à 7,18 ppm.
. protons des méthyles des sommets 2,4,5 : pic à 2,17 ppm.
. protons du méthyle en α du OH : couplés avec le proton du carbone de la fonction OH avec une constante de couplage J = 6,25 Hz.
doublet à 1,35 ppm.
. proton du carbone de la fonction OH : couplé avec les protons du méthyle en α du OH ; J = 6,25 Hz.
Quadruplet à 4,93 ppm.
. proton alcoolique : pic à 2,15 ppm.

III. Préparation du (triméthyl-2,3,4 phényl)-1 éthanol-1 : (g)

La réduction s'effectue avec un rendement de 85 %.

E_{5-6} = 93-94°C $\qquad$ n_D^{25} = 1,5350

- Spectre d'absorption infra rouge :
. fonction alcool : ν (OH) à 3340 cm^{-1}.
- Spectre de résonance magnétique nucléaire :
. protons benzéniques des sommets 5 et 6 : couplés avec une constante de couplage J = 8 Hz.
proton du sommet 5 : pic à 7,00 ppm.
proton du sommet 6 : pic à 7,26 ppm.
. protons des méthyles des sommets 2,3,4 : pics à 2,18 ; 2,22 et 2,27 ppm.

. protons du méthyle en α du OH : couplés avec le proton du carbone de la fonction OH : avec une constante de couplage J = 6,5 Hz.
doublet à 1,40 ppm.

. proton du carbone de la fonction OH : couplé avec les protons du méthyle en α du OH : J = 6,5 Hz.
quadruplet à 5,08 ppm.

. proton alcoolique : pic confondu avec ceux des protons méthyliques.

IV. Préparation du (triméthyl-3,4,5 phényl)-1 éthanol-1 : (h)

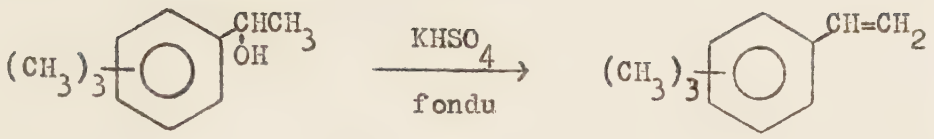
La réduction s'effectue avec un rendement de 86 %.

E_{7-8} = 106-107°C $\quad n_D^{25}$ = 1,5295

- Spectre d'absorption infra rouge :
  . fonction alcool : ν (OH) à 3360 cm^{-1}.
- Spectre de résonance magnétique nucléaire :
  . protons benzéniques des sommets 2 et 6 : pic à 6,85 ppm.
  . protons des méthyles des sommets 3 et 5 : pic à 2,15 ppm.
  . protons du méthyle du sommet 4 : pic à 2,02 ppm.
  . protons du méthyle en α du OH : couplés avec le proton du carbone de la fonction OH : avec la constante de couplage J = 6,5 Hz.
  doublet à 1,34 ppm.
  . proton du carbone de la fonction OH : couplé avec les protons du méthyle en α du OH ; J = 6,5 Hz.
  quadruplet à 4,59 ppm.
  . proton alcoolique : pic à 3,01 ppm.

D - PREPARATION DES TRIMETHYL-STYRENES

Pour déshydrater les alcools (triméthyl phényl)-1 éthanol-1, nous avons employé, comme Guss (17) et Buck, Coles, Kennedy et Morton (41) pour le (triméthyl-2,4,6 phényl)-1 éthanol-1, la méthode de Brooks (43). Elle consiste à déshydrater l'alcool, sous vide, sur du sulfate acide de potassium.



D. Sianesi (19) propose deux autres méthodes :

- pyrolyse de l'alcool d'après Mowry (44) ;
- action de P_2O_5 d'après Brown et Marvel (45).

Par contre, Koton et Smolynk (42) déshydratent le (triméthyl-2,4,6 phényl)-1 éthanol-1 sur alumine.

I. Préparation du triméthyl-2,4,6 styrène : (i)

Le rendement de la déshydratation est de 74 %.

$E_{0,5}$ = 37-39°C n_D^{25} = 1,5302

Litt. : (17) : E_{12} = 88°C n_D^{25} = 1,5323

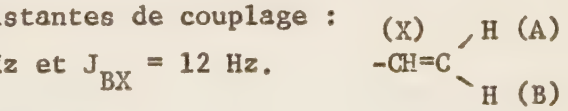
(42) : E_{25} = 103-4°C n_D^{25} = 1,5305

(41) : F = -37°C E_{760} = 209°C n_D^{25} = 1,5323

- Spectre d'absorption infra rouge :
  . double liaison vinylique : ν (C=C) à 1635 cm^{-1}.

Le spectre correspond à la description donnée par Bryant, Kennedy et Tanner (46).

- Spectre de résonance magnétique nucléaire :
  . protons benzéniques des sommets 3 et 5 : pic à 6,84 ppm.
  . protons méthyliques des sommets 2, 4 et 6 : pic à 2,22 ppm.
  . protons du groupe vinylique : protons couplés en un système complexe ABX avec les constantes de couplage : J_{AB} = 2,2 Hz ; J_{AX} = 18 Hz et J_{BX} = 12 Hz.

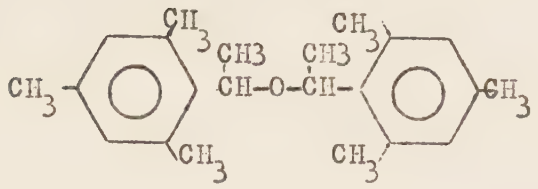


proton (A) : quadruplet à 5,20 ppm.
proton (B) : quadruplet à 5,47 ppm.
proton (X) : quadruplet à 6,58 ppm.

Le spectre correspond à la description donnée par Gurudata, Stuthers et Talman (47).

Au cours de la déshydratation, nous avons observé la formation d'un peu d'oxyde de bis (triméthyl-2,4,6 phényl)-1 éthyl-1 :

F = 121-122°C



- Spectre d'absorption infra rouge :
  - . fonction éther : ν (C-O) à 1085 cm^{-1}.
- Spectre de résonance magnétique nucléaire :
  - . protons benzéniques des sommets 3 et 5 : pic à 6,78 ppm.
  - . protons méthyliques des sommets 2 et 6 : pic à 2,28 ppm.
  - . protons méthyliques du sommet 4 : pic à 2,12 ppm.
  - . protons méthyliques en ∝ du CO : couplés avec le proton du carbone de la fonction CO avec une constante de couplage J_{AB} = 7 Hz.
    doublet à 1,46 ppm.
  - . proton du carbone de la fonction CO : quadruplet à 4,64 ppm.

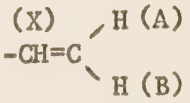
II. <u>Préparation du triméthyl-2,4,5 styrène</u> : (j)

Le rendement de la déshydratation est de 72 %.

E_{5-6} = 74-75°C $\qquad$ n_D^{25} = 1,5450

Litt. : (41) : F = 2,5°C $\qquad$ E = 216,8°C $\qquad$ n_D^{25} = 1,5462

- Spectre d'absorption infra rouge :
  - . double liaison vinylique : ν (C=C) à 1630 cm^{-1}.
- Spectre de résonance magnétique nucléaire :
  - . proton benzénique du sommet 3 : pic à 6,81 ppm.
  - . proton benzénique du sommet 6 : pic à 7,16 ppm.
  - . protons méthyliques des sommets 2,4,5 : pics à 2,12 et 2,20 ppm.
  - . protons du groupe vinylique : protons couplés en un système complexe ABX avec les constantes de couplages :
    J_{AB} = 1,5 Hz ; J_{AX} = 17,8 Hz ; J_{BX} = 11 Hz.



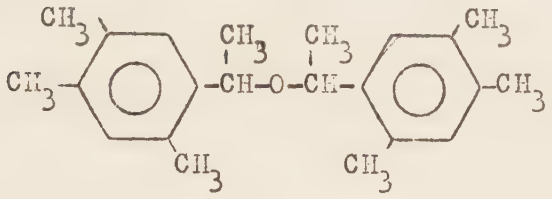
proton (A) : quadruplet à 5,50 ppm.

proton (B) : quadruplet à 5,13 ppm.

proton (X) : quadruplet à 6,85 ppm.

Lors de la déshydratation, nous avons constaté la formation d'un peu d'oxyde de bis (triméthyl-2,4,5 phényl)-1 éthyl-1 :

F = 138-139°C



- Spectre d'absorption infra rouge :
  . fonction éther : ν (C-O) à 1090 cm^{-1}.
- Spectre de résonance magnétique nucléaire :
  . proton benzénique du sommet 3 : pic à 6,91 ppm.
  . proton benzénique du sommet 6 : pic à 7,27 ppm.
  . protons méthyliques des sommets 2,4,5 : pics à 2,08 ; 2,30 et 2,33 ppm.
  . protons méthyliques en α du CO : couplés avec le proton du carbone de la fonction CO avec une constante de couplage : J_{AB} = 6,5 Hz.
  doublet à 1,38 ppm.
  . proton du carbone de la fonction CO : quadruplet à 4,46 ppm.

III. Préparation du triméthyl-2,3,4 styrène : (k)

Le rendement de la déshydratation est de 25 %.

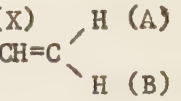
$E_{0,2-0,3}$ = 51°C $\qquad\qquad$ n_D^{25} = 1,5485

- Spectre d'absorption infra rouge :
  . double liaison vinylique : ν (C=C) à 1625 cm^{-1}.
- Spectre de résonance magnétique nucléaire :
  . protons benzéniques des sommets 5 et 6 : couplé en un système AB avec une constante de couplage : J_{AB} = 8 Hz.
  proton du sommet 5 : 6,94 ppm.
  proton du sommet 6 : 7,20 ppm.

. protons méthyliques des sommets 2,3,4 : pics à 2,19 et 2,27 ppm.

. protons du groupe vinylique : couplés en un système ABX avec des constantes de couplage :

J_{AB} = 1,8 Hz ; J_{AX} = 17,5 Hz ; J_{BX} = 11 Hz.



proton (A) : quadruplet à 5,50 ppm.

proton (B) : quadruplet à 5,23 ppm.

proton (X) : quadruplet à 7,00 ppm.

IV. <u>Préparation du triméthyl-3,4,5 styrène</u> : (k)

Le rendement de la déshydratation est de 60 %.

$E_{0,4-0,5}$ = 49°C $\qquad$ n_D^{25} = 1,5497

- Spectre d'absorption infra rouge :

. double liaison vinylique : ν (C=C) à 1630 cm^{-1}.

- Spectre de résonance magnétique nucléaire :

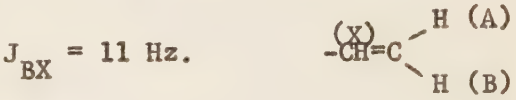
. protons benzéniques des sommets 2 et 6 : pic à 7,0 ppm.

. protons méthyliques des sommets 3 et 5 : pic à 2,22 ppm.

. protons méthyliques du sommet 4 : pic à 2,12 ppm.

. protons du groupe vinylique : couplés en un système ABX avec des constantes de couplage :

J_{AB} = 1 Hz ; J_{AX} = 17,8 Hz ; J_{BX} = 11 Hz.



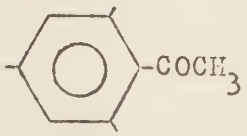
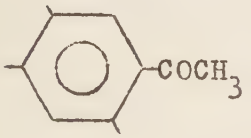
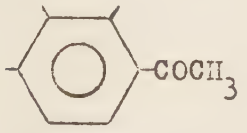
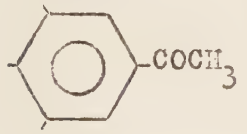
proton (A) : quadruplet à 5,62 ppm.

proton (B) : quadruplet à 5,09 ppm.

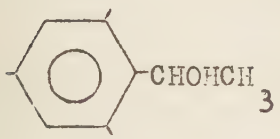
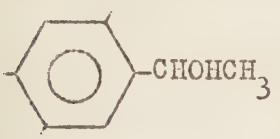
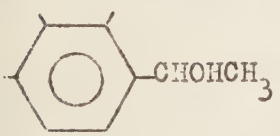
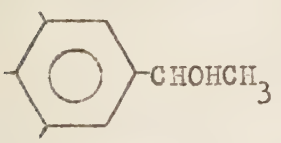
proton (X) : quadruplet à 6,61 ppm.

E - TABLEAUX COMPARATIFS DES SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

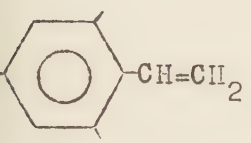
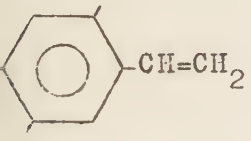
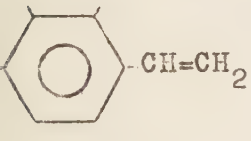
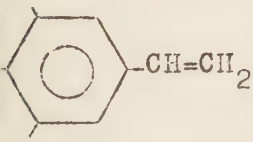
I. Acétophénones

	Protons benzéniques ortho	Protons benzéniques méta	Protons du CH_3 en α du CO	Protons des CH_3 du cycle benzénique
 2,4,6		2 protons à 6,77 ppm	2,37 ppm	CH_3 des sommets 2 et 6 2,15 ppm CH_3 du sommet 4 2,22 ppm
 2,4,5	1 proton à 7,46 ppm	1 proton à 6,95 ppm	2,46 ppm	CH_3 des sommets 2,4,5 2,19 et 2,44 ppm
 2,3,4	1 proton doublet à 7,29 ppm	1 proton doublet à 6,98 ppm	2,47 ppm	CH_3 des sommets 2,3,4 2,08 2,16 et 2,35 ppm
 3,4,5	2 protons à 7,46 ppm		2,43 ppm	CH_3 des sommets 3,5 2,20 ppm CH_3 du sommet 4 2,07 ppm

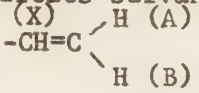
II. (Triméthyl-phényl)-1 éthanol-1

	Protons benzéniques		Proton tertiaire -C-OH H	Protons du CH_3 en α du OH	Proton du OH	Protons des CH_3 du cycle benzénique
	ortho	méta				
 2,4,6		2 protons à 6,76 ppm	quadruplet à 5,28 ppm	doublet à 1,46 ppm	1,92 ppm	CH_3 des sommets 2 et 6 2,34 ppm CH_3 du sommet 4 2,21 ppm
 2,4,5	1 proton à 7,18 ppm	1 proton à 6,81 ppm	quadruplet à 4,93 ppm	doublet à 1,35 ppm	2,15 ppm	CH_3 des sommets 2,4,5 : 2,17 ppm
 2,3,4	1 proton doublet à 7,26 ppm	1 proton doublet à 7,00 ppm	quadruplet à 5,08 ppm	doublet à 1,40 ppm	confondu avec les protons des CH_3	CH_3 des sommets 2,3,4 : 2,18 , 2,22 et 2,27 ppm
 3,4,5	2 protons à 6,85 ppm		quadruplet à 4,59 ppm	doublet à 1,34 ppm	3,01 ppm	CH_3 des sommets 3 et 5 2,15 ppm CH_3 du sommet 4 2,02 ppm

III. Triméthyl styrènes

	Protons benzéniques		(X) H (A) -CH=C H (B)			Protons des CH_3
	ortho	méta	(A)	(B)	(X)	
 2,4,6		2 protons à 6,84 ppm	5,20 ppm J_{AB}=2,2Hz	5,47 ppm J_{BX}=12Hz	6,58 ppm J_{AX}=18Hz	CH_3 des sommets 2,4,6 : 2,22 ppm
 2,4,5	1 proton à 7,16 ppm	1 proton à 6,81 ppm	5,50 ppm J_{AB}=1,5Hz	5,13 ppm J_{BX}=11Hz	6,85 ppm J_{AX}=17,8Hz	CH_3 des sommets 2,4,5 : 2,12 et 2,20 ppm
 2,3,4	1 proton doublet à 7,20 ppm	1 proton doublet à 6,94 ppm	5,50 ppm J_{AB}=1,8Hz	5,23 ppm J_{BX}=11,0	7,00 ppm J_{AX}=17,5Hz	CH_3 des sommets 2,3,4 : 2,19 et 2,27 ppm
 3,4,5	2 protons à 7,00 ppm		5,62 ppm J_{AB}=1 Hz	5,09 ppm J_{BX}=11Hz	6,61 ppm J_{AX}=17,8Hz	CH_3 des sommets 3 et 5 2,22 ppm CH_3 du sommet 4 2,12 ppm

Gurudata, Stothers et Talman (47) ont étudié et comparé les déplacements chimiques et les constantes de couplage relatifs aux protons vinyliques de dérivés substitués du styrène.

Ils ont obtenu les résultats suivants en ce qui concerne les dérivés méthylés du styrène : 

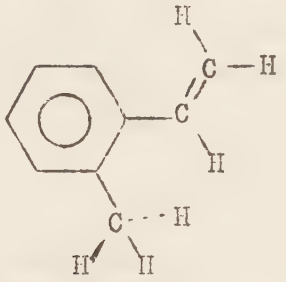
Composés	J_{AX}	J_{BX}	J_{AB}	δ_B	δ_A	δ_X
H	17,6	10,8	0,9	5,20	5,70	6,69
4 Me	17,6	11,0	1,0	5,18	5,69	6,66
3 Me	17,6	10,9	1,0	5,18	5,69	6,66
2 Me	17,3	11,0	1,6	5,25	5,99	6,91
2,4 Me_2	17,6	11,0	1,5	5,19	5,55	6,88
2,5 Me_2	17,4	10,9	1,5	5,22	5,58	6,89
2,6 Me_2	17,9	11,4	2,1	5,49	5,22	6,66
2,4,6 Me_3	17,9	11,5	2,1	5,46	5,20	6,64
2,3,5,6 Me_4	18,1	11,2	2,2	5,50	5,10	6,69

Voilà les résultats que nous avons obtenus avec les triméthylstyrènes que nous avons préparés :

Composés	J_{AX}	J_{BX}	J_{AB}	δ_B	δ_A	δ_X
3,4,5 Me_3	17,8	11	1,0	5,09	5,62	6,61
2,3,4 Me_3	17,5	11	1,8	5,23	5,50	7,00
2,4,5 Me_3	17,8	11	1,5	5,13	5,50	6,85
2,4,6 Me_3	18,0	12	2,2	5,47	5,20	6,58

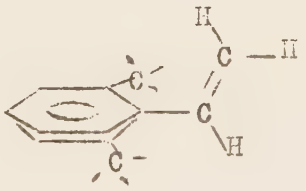
Les auteurs constatent que, lorsqu'on passe d'un dérivé substitué en méta ou para (1) à un dérivé mono ortho substitué (2), le proton X se trouve plus déblindé.

Cela provient de la configuration du groupe vinyle. En effet, le carbone en β prend la position la plus éloignée possible du groupe méthyle en ortho, ce qui amène le proton X proche de ce groupe méthyle et entraîne son déblindage.



Pour ces mêmes dérivés, la constante de couplage géminée (J_{AB}) augmente, ce qui correspond à une augmentation de la densité d'électrons π dans le groupe vinyle. Il y a donc diminution de la conjugaison avec le cycle benzénique due à l'effet stérique du groupe méthyle en ortho.

En ce qui concerne les dérivés di ortho substitués (3), les auteurs constatent que le proton B est plus déblindé et le proton A plus blindé que dans les dérivés mono ortho substitués. La configuration du groupe vinyle est telle qu'il n'y a plus coplanéarité ni conjugaison avec le cycle benzénique étant donné l'effet stérique des deux groupes méthyles en ortho. L'effet du déblindage du cycle benzénique est donc réduit sur les protons en β.



D'autre part, la constante de couplage géminée (J_{AB}) augmente par rapport à celle des dérivés mono ortho substitués. La densité d'électrons π est donc encore plus importante dans le groupe vinyle, du fait de l'absence de conjugaison avec le cycle benzénique.

Les auteurs constatent que, plus la substitution en ortho augmente, plus la constante géminée (J_{AB}) augmente et qu'elle tend vers la valeur correspondant à l'éthylène (2,5 Hz) ce qui confirme la diminution de la conjugaison du groupe vinyle avec le cycle benzénique lorsque les substitutions en ortho augmentent.

Les résultats que nous avons trouvés avec les triméthyl-styrènes que nous avons préparés, sont en accord avec les résultats donnés par Gurudata, Sotthers et Talman.

Ainsi la conjugaison de la double liaison vinylique avec le cycle benzénique diminue quand on passe de l'isomère 3,4,5 à l'isomère 2,3,4 et 2,4,5 puis à l'isomère 2,4,6, d'après des constantes de couplage géminées (J_{AB}).

Cette augmentation de la densité des électrons π devrait en principe favoriser la polymérisation cationique, mais étant donné que celle-ci est la conséquence de l'augmentation de l'encombrement stérique dû aux groupes méthyles, il est difficile de prévoir leurs influences simultanées.

Nous reverrons ce problème lors de l'étude des rapports de réactivité des triméthyl-styrènes et de leur comparaison avec les calculs théoriques.

Troisième Partie

PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE AUX SYNTHESES DES MONOMERES

- Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60, le tétraméthyl silane étant pris comme référence interne et le deutérochloroforme ou le deutéro diméthyl sulfoxyde comme solvants.

- Les spectres d'absorption infra rouge ont été enregistrés sur spectrographe Perkin-Elmer 254.

- Les chromatogrammes ont été enregistrés sur un appareil Varian Aerograph 1400 avec une colonne S 1/8 67569.

A - PREPARATION DES TRIMETHYL-INDENES

I. Préparation du triméthyl-4,6,7 indène

a) Méthode décrite dans la littérature (13) pour obtenir la triméthyl-4,5,7 indanone :

1) Acide β triméthyl-2,4,6 benzoyl-acrylique : (I)

Dans un erlen de 2 litres muni d'un système d'agitation, on met en suspension 2,5 moles de chlorure d'aluminium anhydre dans du chlorure de méthylène ; 2,5 moles d'anhydride maléique sont ajoutées lentement et avec agitation jusqu'à dissolution complète. On verse très lentement, 1 mole de mésitylène dans cette solution, il se forme alors un complexe rouge sang avec libération de chlorure d'hydrogène. La solution est alors laissée au repos 1/4 d'heure environ, puis hydrolysée sur un mélange d'acide chlorhydrique dilué et de glace. La phase organique est séparée par décantation, séchée sur chlorure de calcium, traitée par du noir végétal, afin d'éliminer l'alumine formée lors de l'hydrolyse. Le chlorure de méthylène est évaporé sous vide et on obtient l'acide β triméthyl-2,4,6 benzoylacrylique que l'on recristallise dans l'éther de pétrole.

Rendement : 85 % F = 140-141°C (éther de pétrole)

Analyse : $C_{13}H_{14}O_3$ Cal : % C 71,54 % H 6,47

Tr : % C 71,9 % H 7,0

2) Acide céto-3 triméthyl-4,6,7 carboxylique-1 indane : (II)

Dans un réacteur sans couvercle (pour permettre le dégagement de chlorure d'hydrogène formé) mais muni d'un système d'agitation et d'un thermomètre, on fait fondre un mélange de chlorure d'aluminium anhydre et de chlorure de sodium (10 g de Al Cl_3 et 1,5 g de NaCl par g d'acide (I)). L'aicde (I) est ajouté lentement à ce mélange fondu constamment agité. Le complexe brun sombre ainsi formé est maintenu pendant 1/2 heure environ à 150°C, puis il est hydrolysé sur un mélange d'acide chlorhydrique dilué et de glace. Le précipité obtenu est filtré puis lavé à l'eau. L'acide cyclisé (II) est extrait de ce précipité par du benzène à chaud. La solution benzénique est traitée par du noir végétal pour éliminer l'alumine formée lors de l'hydrolyse et séchée sur chlorure de calcium. Le benzène est évaporé sous vide. Le produit (II) ainsi obtenu est recristallisé dans l'acide acétique.

Rendement : 50 % F : 180-181°C (acide acétique)

Analyse : $C_{13}H_{14}O_3$ Cal : % C 71,54 % H 6,47
Tr : % C 71,2 % H 6,5

3) Triméthyl-4,5,7 indanone : (III)

Nous avons modifié la méthode de préparation donnée par Baddeley, Holt et Makar (13).

Les auteurs décarboxylent l'acide (II) en chauffant sous atmosphère d'azote 2 g de ce produit en présence de chromate de cuivre (0,5 g) dans la quinoléine (10 cc). Le dégagement de CO_2 débute vers 160-163°C et est complet après 3 à 4 heures à 180-190°C. L'indanone (III) est extraite par l'éther.

Rendement : 68 % F = 110-111°C

Nous avons préféré décarboxyler l'acide (II) par simple distillation sous un vide d'environ 15 mm de mercure. On opère dans un petit appareil de Claisen muni d'un thermomètre mais sans colonne ni réfrigérant, et sur de petites quantités de produit (II) (20 g environ). On chauffe lentement le produit (II) qui se décarboxyle. Ce qui a pour effet de faire remonter la pression ; l'indanone (III) distille vers 180°C. Elle est recristallisée dans l'éther de pétrole.

Rendement : 85 % F = 110-111°C (éther de pétrole)

Analyse : $C_{12}H_{14}O$ Cal : % C 82,72 % H 8,10
Tr : % C 82,3 % H 8,0

b) Nouvelle méthode de préparation de l'indanone : (III)

1) Triméthyl (-2,4,5 benzoyl)-1 chloro-2 éthane : (IV)

Dans un ballon de 2 litres à un col et deux tubulures, muni d'un réfrigérant et d'une agitation, on ajoute lentement à une suspension de chlorure d'aluminium anhydre (1,2 mole) dans 600 cc de sulfure de carbone, un mélange de pseudocumène (1 mole) et de chlorure de l'acide β chloropropionique (1 mole) en solution dans 80 cc de sulfure de carbone. On agite le mélange pendant 3 heures à température ambiante. Le sulfure de carbone est alors évaporé sous vide. Le résidu noir obtenu est hydrolysé par un mélange d'acide chlorhydrique dilué et de glace. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau. Par extraction à l'éther de pétrole, on obtient le produit IV.

Rendement : 90 % F = 47-48°C (éther de pétrole)

Analyse : $C_{12}H_{15}OCl$ Cal : % C 68,41 % H 7,18
Tr : % C 68,1 % H 6,9

2) Triméthyl-4,5,7 indanone : (III)

Dans un ballon de 5 litres à 1 col et 2 tubulures muni d'une agitation et contenant 2 litres d'acide sulfurique concentré technique, on ajoute à froid le produit (IV). La solution est portée à 100°C et maintenue à cette température pendant 30 minutes environ. On hydrolyse sur glace. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau ; on en extrait l'indanone (III) par l'éther de pétrole à chaud.

Rendement : 55 % F = 110-111°C (éther de pétrole)

Analyse : $C_{12}H_{14}O$ Cal : % C 82,72 % H 8,10
Tr : % C 82,9 % H 8,0

Cette deuxième méthode est plus rapide que celle employée par Baddeley, Holt et Makar et permet d'obtenir à partir du pseudocumène l'indanone avec un meilleur rendement. (50 % au lieu de 35 %).

c) Préparation du triméthyl-4,6,7 indène :

1) Triméthyl-4,5,7 indanol : (V)

Dans un ballon de 2 litres à 1 col et 2 tubulures, muni d'une agitation et d'un réfrigérant, on introduit lentement l'indanone (III) (0,3 mole) dans une suspension d'hydrure double d'aluminium et de lithium (0,15 mole) dans de l'éther anhydre (1 litre). On maintient un reflux pendant 30 minutes. La solution est alors hydrolysée sur de la glace avec un peu d'acide chlorhydrique.

La phase éthérée est séparée par décantation, lavée à l'eau et séchée sur chlorure de calcium. L'éther est chassé par évaporation sous vide. On recueille l'alcool (V) que l'on recristallise dans l'éther.

Rendement : 95 % F = 118-120°C (éther)

Analyse : $C_{12}H_{16}O$ Cal : % C 81,77 % H 9,15
Tr : % C 81,2 % H 9,0

2) Triméthyl-4,6,7 indène : (VI)

Dans un ballon à 1 col et 2 tubulures muni d'une agitation et d'un réfrigérant, on introduit l'indanol (V) à froid dans une solution aqueuse d'acide oxalique à 10 % (on utilise 1 g d'acide oxalique par g d'indanol). La solution est portée à reflux et y est maintenue pendant une heure sous agitation ; elle est refroidie et le carbure formé est extrait par de l'éther. Après décantation, la phase éthérée est lavée à l'eau, séchée sur chlorure de calcium puis sur sulfate de magnésium pendant 12 heures environ. L'éther est chassé sous vide et le résidu solide obtenu est distillé sous pression réduite. On récupère le carbure qui peut être recristallisé dans l'éther.

Rendement : 50 % $E_{0,3-0,4} = 75°C$

Analyse : $C_{12}H_{14}$ Cal : % C 91,08 % H 8,92
Tr : % C 91,1 % H 8,9

Le monomère doit être stocké à l'abri de la lumière, vers -20°C afin d'éviter son oxydation. Ce produit jaunit en effet lentement à l'air.

II. Triméthyl-5,6,7 indène

1) Acide β triméthyl-3,4,5 benzoylacrylique : (VII)

Dans un erlenmeyer de 4 litres muni d'un système d'agitation, on met en suspension 4 moles de chlorure d'aluminium anhydre dans du chlorure de méthylène auxquelles on ajoute lentement 3 moles d'anhydride maléique ; on agite jusqu'à dissolution complète. On verse alors très lentement sous agitation 2 moles d'hémimellitène. Il se forme un complexe rouge sang avec libération du chlorure d'hydrogène. La solution est laissée au repos pendant 12 heures, puis hydrolysée sur un mélange d'acide chlorhydrique dilué et de glace. On ajoute alors à la solution du carbonate de sodium jusqu'à ce que le pH soit égal à 11, ceci pour dissoudre les acides formés. On élimine par filtration de cette solution, l'alumine formée lors de l'hydrolyse.

Par acidification chlorhydrique, on précipite les acides. L'acide (VII) précipite à pH = 4. Après filtration, on le recristallise dans le méthanol ou le toluène.

Rendement : 47 % F = 186°C (méthanol)

Analyse : $C_{13}H_{14}O_3$ Cal : % C 71,54 % H 6,47
Tr : % C 71,2 % H 6,6

La solution obtenue après filtration de (VII) est à nouveau traitée par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH soit égal à 1. Il précipite alors un mélange (VIII) des deux acides β triméthyl-2,3,4 benzoylacrylique (60 %) et β triméthyl-3,4,5 benzoylacrylique (40 %). Ce mélange est recristallisé dans le benzène.

Rendement : 33 % F ≃ 126°C

Analyse : $C_{13}H_{14}O_3$: Cal : % C 71,54 % H 6,47
Tr : % C 71,2 % H 6,6

2) Acide céto-3 triméthyl-5,6,7 carboxylique-1 indane :(IX)

La cyclisation s'opère dans un réacteur sans couvercle (afin de permettre le dégagement de chlorure d'hydrogène formé) muni d'une agitation. On fait fondre un mélange de chlorure d'aluminium anhydre et de chlorure de sodium (4 g de Al Cl_3 et 2 g de NaCl par g d'acide). On introduit lentement l'acide (VIII) dans le mélange fondu qui est ensuite maintenu pendant 1/2 heure à 100-110°C.

Le complexe rouge sang formé est hydrolysé dans un mélange d'acide chlorhydrique dilué et de glace. A la solution aqueuse obtenue, on ajoute du bicarbonate de sodium afin de dissoudre l'acide (IX). Après filtration de la solution pour éliminer l'alumine formée lors de l'hydrolyse, on précipite l'acide (IX) par acidification chlorhydrique à pH 1. Cet acide est filtré et recristallisé dans l'acide acétique.

Rendement : 78 % F = 200°C (acide acétique)

Analyse : $C_{13}H_{14}O_3$ Cal : % C 71,54 % H 6,47
Tr : % C 71,1 % H 6,8

3) Triméthyl-4,5,6 indanone : (X)

La décarboxylation de l'acide (IX) se fait sous un vide de 15 mm environ dans un réacteur muni d'une paroi froide. On chauffe l'acide lentement jusqu'à la température de 200°C pour laquelle la décarboxylation se produit. L'indanone (X) est récupérée par sublimation sur la paroi froide.

L'indanone est recristallisée dans un mélange de méthanol et d'eau.

Rendement : 5 à 10 % F = 76°C (méthanol - eau)

Analyse : $C_{12}H_{14}O$ Cal : % C 82,72 % H 8,10
Tr : % C 82,8 % H 8,1

4) Triméthyl-4,5,6 indanol : (XI)

On utilise le même mode de préparation que pour le triméthyl -4,5,7 indanol (V).

Le triméthyl-4,5,6 indanol est recristallisé dans l'éther de pétrole.

Rendement : 85 % F = 100-102°C (éther de pétrole)

Analyse : $C_{12}H_{16}O$ Cal : % C 81,77 % H 9,15
Tr : % C 81,4 % H 8,9

5) Triméthyl-5,6,7 indène : (XII)

On utilise le même mode de préparation que pour le triméthyl -4,6,7 indène (VI).

Rendement : 5 à 10 % $E_{0,4-0,5}$ = 83-84°C n_D^{25} = 1,5660

Analyse : $C_{12}H_{14}$ Cal : % C 91,08 % H 8,92
Tr : % C 91,0 % H 8,9

Lors de la déshydratation de l'indanol (XI) il se forme du bis (triméthyl-4,5,6 indanyl-1) oxyde.

F = 127-129°C (éthanol)

Analyse : $C_{24}H_{26}O$	Cal :	% C	86,23	% H	8,98
	Tr :	% C	86,1	% H	9,0

Le triméthyl-5,6,7 indène est conservé à l'abri de la lumière, vers -20°C, afin d'éviter son oxydation.

III. Triméthyl-4,5,6 indène

1) Mélange des acides β (triméthyl-3,4,5 et triméthyl-2,3,4) benzoylacrylique : (VIII)

L'obtention de ce mélange est décrite au § II. 1)

2) Mélange des acides céto-3 (triméthyl-5,6,7 et triméthyl -4,5,6) carboxylique-1 indane :(XIII)

La cyclisation du mélange (VIII) est effectuée de la même façon que pour la cyclisation de l'acide (VII).

Rendement : 33 % F ≃ 180°C

Lors de la sublimation de l'indanone (XIV) on isole l'acide céto -3 triméthyl-4,5,6 carboxylique-1 indane.

F = 190-192°C

Analyse : $C_{13}H_{14}O_3$	Cal :	% C	71,54	% H	6,47
	Tr :	% C	71,3	% H	6,4

3) Triméthyl-5,6,7 indanone : (XIV)

La décarboxylation du mélange (XIII) est effectuée de la même façon que pour l'acide (IX).

Rendement : 5 à 10 % F = 49-51°C

Analyse : $C_{12}H_{14}O$	Cal :	% C	82,72	% H	8,10
	Tr :	% C	82,3	% H	8,0

4) Triméthyl-5,6,7 indanol : (XV)

On utilise le même mode de préparation que pour le triméthyl -4,5,7 indanol (V).

Rendement : 50 % F = 66-68°C

Analyse : $C_{12}H_{16}O$ Cal : % C 81,77 % H 9,15
Tr : % C 81,9 % H 9,4

5) Triméthyl-4,5,6 indène : (XVI)

L'indanol (XV) (0,4 g) est déshydraté par distillation sous vide réduit en présence de sulfate de magnésium anhydre. Le carbure est purifié par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Rendement : 20 % $E_{0,1}$ = 74°C

Analyse : $C_{12}H_{14}$ Cal : % C 91,08 % H 8,92
Tr : % C 88,7 % H 8,4

Le triméthyl-4,5,6 indène s'oxyde très rapidement à l'air. Bien que conservé à l'abri de la lumière, vers -20°C, nous n'avons pu éviter son jaunissement, ce qui explique la mauvaise analyse que nous avons obtenue.

B - PREPARATION DES TRIMETHYL-STYRENES

I. Préparation du triméthyl-2,4,6 styrène

a) Préparation de la triméthyl-2,4,6 acétophénone : (a)

Méthode décrite par Noller et Adams (28) :

Dans un ballon de 4 litres à 1 col et 2 tubulures, muni d'une agitation et d'un réfrigérant, on introduit 3 moles de mésitylène dans 6,6 moles de chlorure d'aluminium anhydre en suspension dans 1,5 litre de sulfure de carbone. Puis 3 moles d'anhydride acétique sont introduites lentement sous agitation. La solution est maintenue à reflux pendant 30 minutes puis laissée au repos 12 heures.

Le sulfure de carbone est évaporé sous vide et le résidu noirâtre est hydrolysé sur un mélange d'acide chlorhydrique dilué et de glace. La phase organique extraite par du chlorure de méthylène est lavée à l'eau, puis séchée sur chlorure de calcium. Après évaporation sous vide du chlorure de méthylène, l'acétophénone (a) est distillée sous pression réduite.

Rendement : 89 % E_{3-4} = 63-5°C n_D^{25} = 1,5151

Analyse : $C_{11}H_{14}O$ Cal : % C 81,44 % H 8,70
Tr : % C 81,5 % H 8,7

b) Préparation du (triméthyl-2,4,6 phényl)-1 éthanol-1 : (b)

Méthode décrite par Guss (17) et Nystrom et Brown (18):

Dans un ballon de 4 litres à 1 col et 2 tubulures, muni d'une agitation et d'un réfrigérant et dans lequel on a placé une suspension d'1 mole d'hydrure d'aluminium et de lithium dans l'éther anhydre, on introduit lentement 400 g d'acétophénone (a). La solution est ensuite maintenue à reflux pendant 2 heures environ, puis hydrolysée sur de la glace contenant un peu d'acide chlorhydrique dilué. La couche éthérée est séparée par décantation, lavée à l'eau, et séchée sur chlorure de calcium. L'éther est évaporé sous vide. On récupère l'alcool (b) que l'on recristallise dans l'éther de pétrole.

Rendement : 98 % F = 69-71°C

Analyse : $C_{11}H_{16}O$	Cal : % C 80,44	% H 9,82
	Tr : % C 80,5	% H 10,0

c) Préparation du triméthyl-2,4,6 styrène : (c)

Méthode de déshydratation de Brooks : (43)

On opère dans un ballon de 100 cc à 1 col et 1 tubulure, muni d'un réfrigérant pouvant aussi servir de colonne à distiller.

On fait fondre 1 g de sulfate acide de potassium à l'aide d'un bain métallique à 260°C. Un mélange de 30 g d'alcool (b) et de 1 g d'hydroquinone (pour éviter la polymérisation du carbure formé) est alors introduit rapidement sur le sulfate acide de potassium fondu et l'ensemble mis aussitôt sous un vide de 20 mm (trompe à eau). Le reflux est maintenu pendant 10 mn environ. On distille alors sous vide le carbure formé. Le carbure est extrait à l'éther, et la couche éthérée est séparée, lavée à l'eau puis séchée sur chlorure de calcium et sur sulfate de magnésium anhydre.

Le carbure (c) est à nouveau distillé sous vide poussé.

Rendement : 74 % $E_{0,5}$ = 37-9°C n_D^{25} = 1,5302

Analyse : $C_{11}H_{14}$	Cal : % C 90,35	% H 9,65
	Tr : % C 90,3	% H 9,6

Au cours de la déshydratation, on récupère un peu d'oxyde de bis [(triméthyl-2,4,6 phényl)-1 éthyl-1]

F = 121-122°C (éther de pétrole)

Analyse : $C_{22}H_{30}O$	Cal : % C 85,11	% H 9,74
	Tr : % C 85,1	% H 9,7

II. Préparation du triméthyl-2,4,5 styrène

a) Préparation de la triméthyl-2,4,5 acétophénone : (d)

Dans un ballon de 10 litres à 1 col et 2 tubulures, muni d'une agitation et d'un réfrigérant, on introduit 500 g de pseudocumène, 5 litres de chlorure de méthylène et 1 kg de chlorure d'aluminium anhydre. On ajoute alors lentement 340 g de chlorure d'acétyle, puis on laisse reposer 12 heures la solution obtenue.

On hydrolyse sur un mélange d'acide chlorhydrique dilué et de glace. La couche organique est séparée par décantation, lavée à l'eau et séchée sur chlorure de calcium. Après évaporation sous vide du chlorure de méthylène, on distille l'acétophénone (d) sous vide.

Rendement : 70 %	E_{2-3} = 81-85°C	n_D^{25} = 1,5375
Analyse : $C_{11}H_{14}O$	Cal : % C 81,44	% H 8,70
	Tr : % C 81,7	% H 8,7

b) Préparation du (triméthyl-2,4,5 phényl)-1 éthanol-1 : (e)

Le mode de préparation est le même que pour le (triméthyl-2,4,6 phényl)-1 éthanol-1 (b).

Rendement : 98 %	F = 36-38°C (éther de pétrole)	
Analyse : $C_{11}H_{16}O$	Cal : % C 80,44	% H 9,82
	Tr : % C 80,6	% H 9,8

c) Préparation du triméthyl-2,4,5 styrène : (f)

Le mode de préparation est le même que pour le triméthyl-2,4,6 styrène (c).

Rendement : 72 %	E_{5-6} = 74-75°C	n_D^{25} = 1,5450
Analyse : $C_{11}H_{14}$	Cal : % C 90,35	% H 9,65
	Tr : % C 90,5	% H 9,6

Au cours de la déshydratation, il se forme un peu d'oxyde de bis [(triméthyl-2,4,5 phényl)-1 éthyl-1]

F = 138-139°C (éther de pétrole)

Analyse : $C_{22}H_{30}O$ Cal : % C 85,11 % H 9,74
Tr : % C 85,2 % H 9,8

III. Préparation du triméthyl-2,3,4 styrène

a) Préparation de la triméthyl-2,3,4 acétophénone : (g)

En utilisant le mode de préparation employé pour obtenir la triméthyl-2,4,6 acétophénone (a), mais en partant de l'hémimellitène, on obtient un mélange de triméthyl-3,4,5 acétophénone (15 %) et de triméthyl -2,3,4 acétophénone (85 %) avec un rendement de 80 %.

A partir de ce mélange, on a isolé la triméthyl-2,3,4 acétophénone par chromatographie préparative en phase gazeuse sur un appareil Varian Aerograph 700 muni d'une colonne SE 300, 30 % chrom. N 60/80. Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

- température de la colonne : 250°C
- température de l'injecteur et du détecteur : 275°C
- température de la sortie de la colonne : 150°C
- débit d'azote : 40 cc/mn
- débit d'hydrogène : 30-35 cc/mn
- débit d'air : 150 cc/mn
- volume injecté : 220 injections de 500µ l

La triméthyl-2,3,4 acétophénone obtenue avec un rendement de 30 %, par rapport au mélange injecté, est ensuite distillée sous vide.

E_{4-5} = 86-87°C n_D^{25} = 1,5387

Analyse : $C_{11}H_{14}O$ Cal : % C 81,44 % H 8,70
Tr : % C 81,4 % H 8,9

b) Préparation du (triméthyl-2,3,4 phényl)-1 éthanol-1 : (h)

Le mode de préparation est le même que pour le (triméthyl-2,4,6 phényl)-1 éthanol-1 (b).

Rendement : 85 % E_{5-6} = 93-94°C n_D^{25} = 1,5350

Analyse : $C_{11}H_{16}O$ Cal : % C 80,44 % H 9,82
Tr : % C 80,4 % H 9,7

c) Préparation du triméthyl-2,3,4 styrène : (i)

Le mode de préparation est le même que pour le triméthyl-2,4,6 styrène (c).

Rendement : 25 % $E_{0,2-0,3}$ = 51°C n_D^{25} = 1,5485

Analyse : $C_{11}H_{14}$ Cal : % C 90,35 % H 9,65

Tr : % C 90,0 % H 9,2

IV. Préparation du triméthyl-3,4,5 styrène :

a) Préparation de la triméthyl-3,4,5 acétophénone : (j)

La triméthyl-3,4,5 acétophénone est préparée, par la méthode de Baddeley (38) par isomérisation de la triméthyl-2,4,6 acétophénone (a).

Dans un réacteur sans couvercle (pour permettre le dégagement de chlorure d'hydrogène) mais muni d'un système d'agitation et d'un thermomètre, on fait fondre un mélange de 300 g de chlorure d'aluminium anhydre et de 45 g de chlorure de sodium. On introduit lentement 120 g de triméthyl -2,4,6 acétophénone (a) sur le mélange fondu constamment agité puis on maintient le complexe formé à la température de 165°C pendant 5 heures. Le mélange est hydrolysé sur de l'acide chlorhydrique dilué et de la glace.

La phase organique est extraite avec du chlorure de méthylène, séparée par décantation, lavée à l'eau , puis séchée sur chlorure de calcium. Le chlorure de méthylène est ensuite évaporé sous vide. On recueille un mélange de triméthyl-3,4,5 acétophénone (85 %), de triméthyl-2,4,5 acétophénone (11 %) et de triméthyl-2,4,6 acétophénone (4 %).

La triméthyl-3,4,5 acétophénone (j) est isolée par distillation sous vide sur une colonne à garnissage métallique.

Rendement : 40 % $E_{0,5-0,6}$ = 91-92°C n_D^{25} = 1,5425

Analyse : $C_{11}H_{14}O$ Cal : % C 81,44 % H 8,70

Tr : % C 81,6 % H 8,8

b) Préparation du (triméthyl-3,4,5 phényl)-1 éthanol-1 : (k)

Le mode de préparation est le même que pour le (triméthyl-2,4,6 phényl)-1 éthanol-1 (b).

Rendement : 86 %	E_{7-8} = 106-107°C	n_D^{25} = 1,5295
Analyse : $C_{11}H_{16}O$	Cal : % C 80,44	% H 9,82
	Tr : % C 80,5	% H 9,7

c) Préparation du triméthyl-3,4,5 styrène : (1)

Le mode de préparation est le même que pour le triméthyl-2,4,6 styrène (c).

Rendement : 60 %	$E_{0,4-0,5}$ = 49°C	n_D^{25} = 1,5497
Analyse : $C_{11}H_{14}$	Cal : % C 90,35	% H 9,65
	Tr : % C 90,3	% H 9,5

Chapitre II

H O M O P O L Y M E R I S A T I O N E T

C O P O L Y M E R I S A T I O N D E S M O N O M E R E S

NOTATIONS

$[M]$ = concentration en monomère (mole.litre^{-1})

$[A]$ = concentration en amorceur (mole.litre^{-1})

t = temps de contact entre l'amorceur et le monomère (mn)

θ = température de polymérisation (°C)

$[\eta]$ = viscosité intrinsèque mesurée dans le benzène à 25°C (100 cm^3.g^{-1})

$\overline{Mn}$ = masse molaire moyenne en nombre

F = zone de fluidification du polymère définie par une température de début de ramollissement et une température de fin de fluidification. (°C)

R = rendement de la polymérisation en polymère précipité par le méthanol (% en masse par rapport au monomère de départ).

Première partie

HOMOPOLYMERISATION ET COPOLYMERISATION CATIONIQUES DES TRIMETHYL-INDENES

A - GENERALITES

Seul le triméthyl-4,6,7 indène a été obtenu en quantité suffisante pour pouvoir effectuer une étude complète de polymérisation.

En ce qui concerne le triméthyl-4,5,6 indène, nous n'avons pu éviter l'oxydation et le jaunissement des quelques dizaines de mg que nous avons obtenues. Aussi, il nous a été impossible d'effectuer une polymérisation sur ce monomère.

Quant au triméthyl-5,6,7 indène, nous avons pu effectuer une polymérisation cationique sur les 128 mg que nous avons obtenus.

B - HOMOPOLYMERISATION CATIONIQUE DU TRIMETHYL-5,6,7 INDENE

La préparation de ce monomère, sa purification et sa conservation sont décrites dans la partie expérimentale.

Nous avons opéré une polymérisation cationique dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2	$[M] = 0,162$
Amorceur : $TiCl_4$	$[A] = 0,01$
$t = 5$	$\theta = -72$

Nous avons obtenu un polymère de viscosité $[\eta] = 0,06$, soluble dans le chlorure de méthylène, le benzène et avec un rendement de 90 %. Sa zone de fluidification est comprise entre 257 et 262°C.

C - HOMOPOLYMERISATION ET COPOLYMERISATION CATIONIQUES DU TRIMETHYL-4,6,7 INDENE

La préparation de ce monomère, sa purification et sa conservation ont été décrites dans la partie expérimentale.

I. Homopolymérisation cationique du triméthyl-4,6,7 indène

Les caractéristiques du poly triméthyl-4,6,7 indène ont été déterminées pour un polymère obtenu dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad\quad$ $[M] = 0,422$

Amorceur : $SnCl_4$ $\quad\quad$ $[A] = 0,0033$

$t = 5$ $\quad\quad$ $\theta = 0°C$

Ce polymère pour lequel $[\eta] = 2,72$ est soluble dans le chlorure de méthylène, le benzène, le toluène.

Dans cette étude, nous avons utilisé comme solvant de polymérisations le chlorure de méthylène et le chlorure d'éthyle anhydres. La limite de solubilité de ce monomère dans le chlorure d'éthyle à -72°C est de 0,475 mole/l.

Dans tous les cas le rendement est de 100 %.

Les polymères obtenus ramollissent sans fondre vers 300-310°C.

1) Influence de la nature de l'amorceur de polymérisation

$[M] = 0,422$ $\quad\quad$ $\theta = -72$

Solvant : C_2H_5Cl $\quad\quad$ $t = 5$

Les résultats sont donnés par le tableau I.

TABLEAU I

Amorceur	$TiCl_4$	$SnCl_4$	$BF_3O(CH_3)_2$	$BF_3O(C_2H_5)_2$	H_2SO_4
$[A]$	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01
$[\eta]$	0,83	0,65	0,95	1,73	0,62

L'étude qui suit a été faite avec $TiCl_4$ et $SnCl_4$ comme amorceurs de polymérisation.

2) Influence de la nature du solvant de polymérisation

$[A] = 0,01$ $\theta = -72$

$[M] = 0,422$ $t = 5$

TABLEAU II

Solvant	$[\eta]$	
	$TiCl_4$	$SnCl_4$
C_2H_5Cl	0,83	0,65
CH_2Cl_2	0,38	1,22

On constate que le chlorure de méthylène et le chlorure d'éthyle sont les meilleurs solvants pour les polymérisations amorcées respectivement par $SnCl_4$ et $TiCl_4$. En conséquence, dans ce qui suit, les polymérisations amorcées par $TiCl_4$ seront faites dans le chlorure d'éthyle et celles amorcées par $SnCl_4$ dans le chlorure de méthylène.

3) Influence de la concentration en amorceur

a) Amorceur $TiCl_4$

Solvant : C_2H_5Cl $\theta = -72$

$[M] = 0,422$ $t = 5$

Les résultats sont donnés par le tableau III et la courbe A, figure 1.

TABLEAU III

$[A]$	0,0025	0,005	0,01	0,0166	0,0333	0,05	0,1
$[\eta]$	0,73	0,74	0,83	0,80	0,59	0,62	0,54

Nous obtenons une courbe classique présentant un maximum de $[\eta]$ pour la concentration $[A] = 0,01$.

b) Amorceur $SnCl_4$

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,422$

$t = 5$ $\quad \theta = 0$

Les résultats sont donnés par le tableau IV et la courbe B figure 1.

TABLEAU IV

$[A]$	0,002	0,0033	0,01	0,02	0,05	0,1
$[\eta]$	0,68	2,72	2,08	1,84	1,38	1,63

Nous obtenons là aussi une courbe classique avec un maximum de $[\eta]$ pour la concentration $[A] = 0,01$.

4) Influence de la concentration en monomère

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad [A] = 0,01$

Solvant : C_2H_5Cl $\quad \theta = -72$

$t = 5$

Les résultats sont donnés par le tableau V.

TABLEAU V

$[M]$	0,105	0,211	0,422
$[\eta]$	0,44	0,80	0,83

On constate que $[\eta]$ croît avec $[M]$. Nous n'avons pu tracer la courbe au-delà de la concentration $[M] = 0,422$, car le monomère devient insoluble au-delà de cette concentration.

5) Influence de la température de polymérisation

a) Amorceur $TiCl_4$

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [A] = 0,01$

$t = 5$ $\quad [M] = 0,422$

Les résultats sont donnés par le tableau VI et la courbe A de la figure 2.

TABLEAU VI

θ °C	-72	-60	-45	-30	-15	0	15	25
$[\eta]$	0,38	0,43	0,59	0,52	0,63	0,51	0,50	0,39
$\overline{M_n} \times 10^{-4}$	9,2		13,3		15,6	8,01		5,0

Nous obtenons une courbe présentant un maximum de $[\eta]$ et de $\overline{M_n}$ pour la température de -15°C.

b) Amorceur $SnCl_4$

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [A] = 0,01$

t = 5 $\quad [M] = 0,422$

Les résultats sont donnés par le tableau VII et la courbe B de la figure 2.

TABLEAU VII

θ °C	-72	-60	-45	-30	-15	0	15	25
$[\eta]$	1,22	1,26	1,43	1,64	1,77	2,08	1,22	1,28
$\overline{M_n} \times 10^{-5}$	3,4		5,2	6,3		7,6		3,6

Comme avec $TiCl_4$, nous obtenons une courbe présentant un maximum de $[\eta]$ et de $\overline{M_n}$ vers 0°C.

Ces deux résultats assez exceptionnels sont à rapprocher de ceux obtenus par Anton (7, 8) avec le diméthyl-5,7 indène pour lequel il constate que $[\eta]$ croît avec la température de polymérisation jusqu'à 70°C.

Dans la plupart des cas, les courbes donnant en polymérisation cationique, $[\eta]$ en fonction de θ sont décroissantes quand la température augmente.

Quand il y a un maximum, celui-ci se situe aux basses températures et il est en général déterminé par la solubilité du monomère, de l'amorceur ou de leur complexe.

Nous pensons que les phénomènes observés pour le triméthyl-4,6,7 indène, sont dus à l'importance prise par les branchements dans ces polymérisations. Pour les températures inférieures à celle correspondante au maximum de $[\eta]$, l'augmentation des masses molaires avec la température serait due à un branchement croissant en fonction de celle-ci ; puis la décroissance classique des masses molaires quand la température augmente, finirait par l'emporter, d'où le passage par un maximum suivi d'une décroissance. Cette hypothèse se trouve vérifiée par la variation des $\overline{M_n}$ en fonction de la température.

II. Copolymérisation cationique du triméthyl-4,6,7 indène avec l'indène

Cette étude a été menée avec de l'indène purifié comme indiqué dans la partie expérimentale.

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : C_2H_5Cl $\quad [M] = 0,422 \quad \theta = -72$

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad t = 5 \quad [A] = 0,01$

Les résultats sont donnés par le tableau VIII dans lequel x représente la fraction molaire du triméthyl-4,6,7 indène dans le mélange de départ, et ils sont représentés par la courbe de la figure 3.

TABLEAU VIII

x	0	0,2	0,224	0,353	0,612	0,741	0,8	1
R	92	93	96	91	96	97	94	100
$[\eta]$	1,62	1,28	1,16	0,95	0,65	0,52	0,52	0,83
F	241 247	253 257	259 263	270 278	282 290	293 299	300 305	ne fond pas

On obtient une courbe classique de copolymérisation présentant un minimum de $[\eta]$ pour une fraction molaire en triméthyl-4,6,7 indène égale à 0,77.

Polymérisation du triméthyl-4,6,7 indène

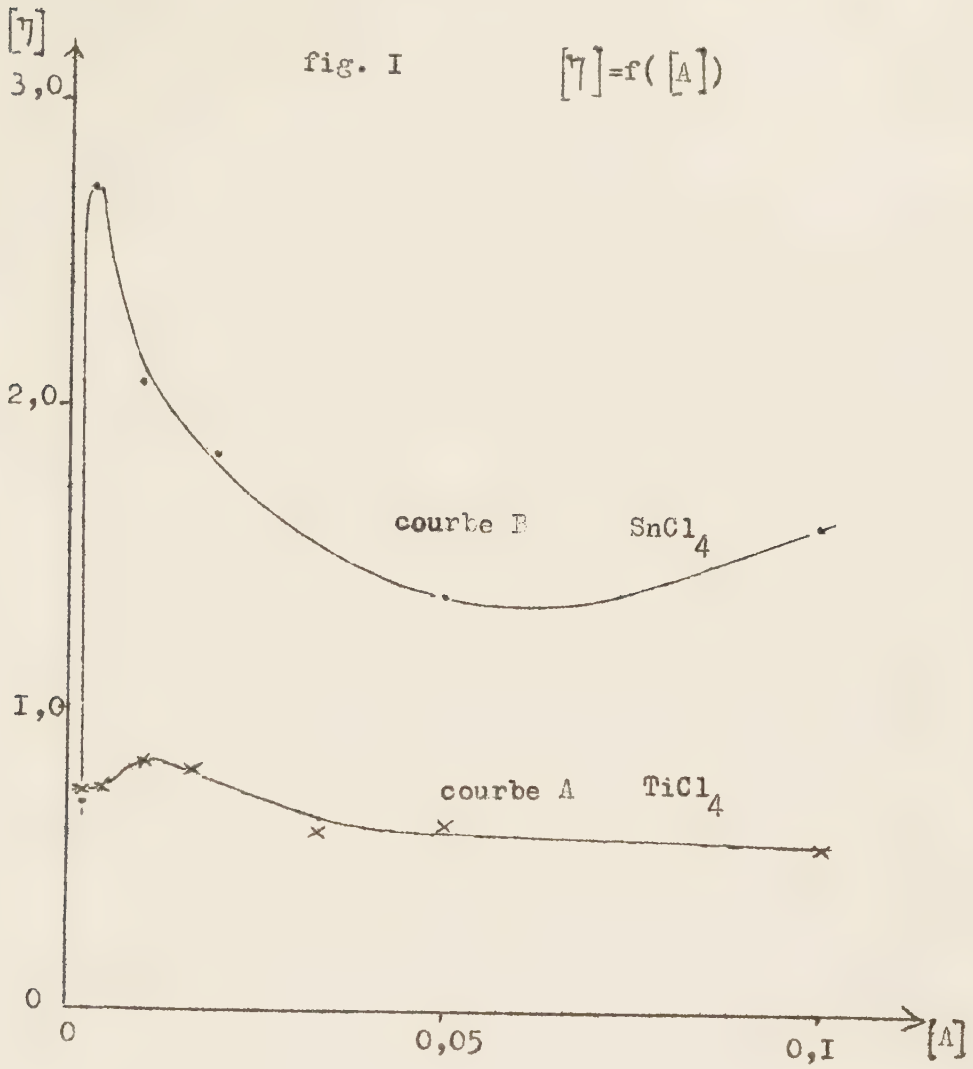


fig. I $[\eta] = f([A])$

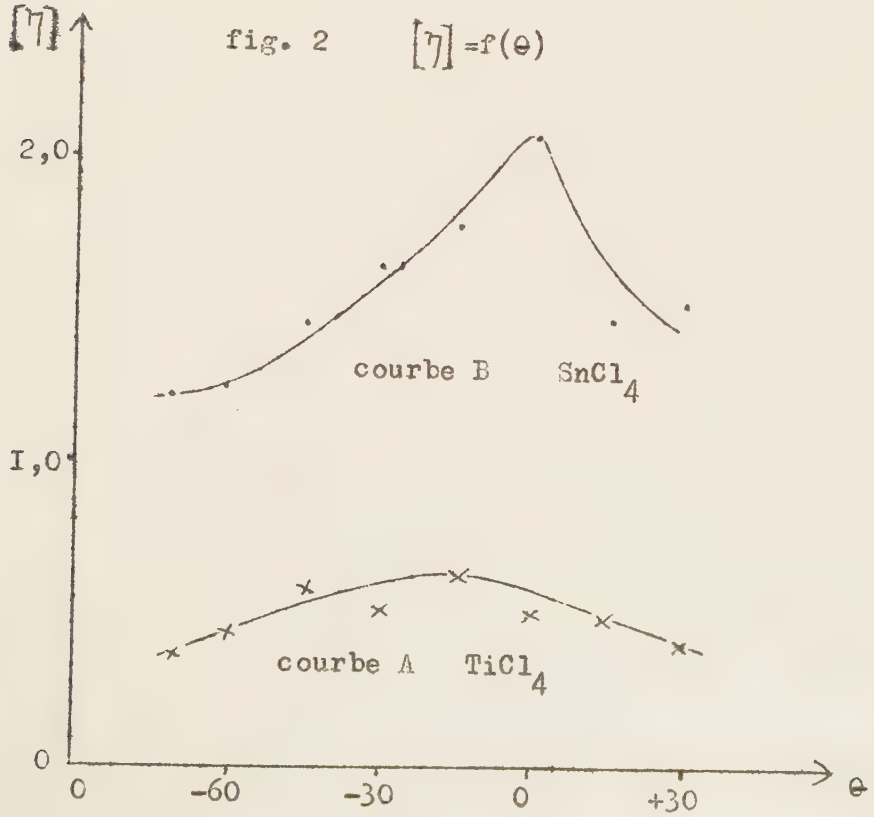
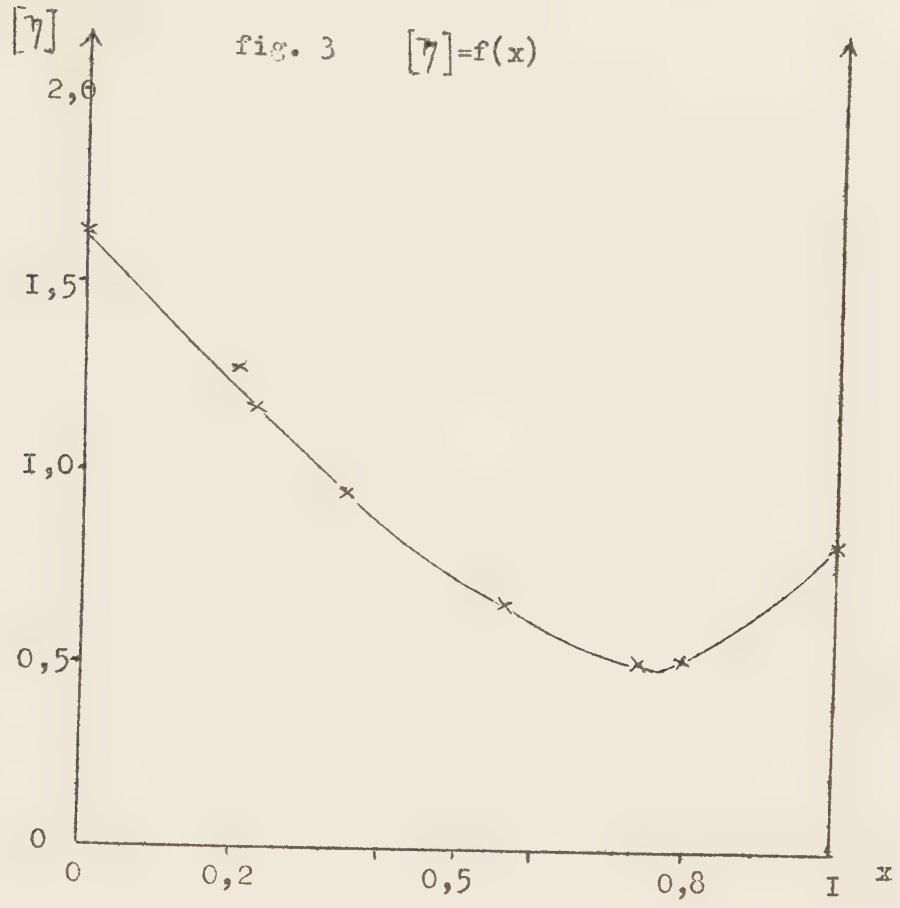


fig. 2 $[\eta] = f(\theta)$

Copolymérisation du triméthyl-4,6,7 indène et de l'indène

fig. 3 $[\eta]=f(x)$



DEUXIEME PARTIE

H O M O P O L Y M E R I S A T I O N E T C O P O L Y M E R I S A T I O N

D E S T R I M E T H Y L - S T Y R E N E S

A - GENERALITES

Nous n'avons trouvé aucune référence relative à la polymérisation cationique des triméthyl-styrènes.

Cependant, en ce qui concerne les triméthyl-2,4,6 et triméthyl -2,4,5 styrènes, o n rencontre des références concernant des essais de polymérisations thermiques, par amorçage radicalaire ou anionique, menées à températures supérieures à 0°C. Ces essais donnent rarement lieu à des études complètes et les polymères obtenus ont souvent des masses molaires faibles. Le triméthyl-2,4,6 styrène peut même dans certains cas ne donner lieu à aucune formation de polymère.

Pour chaque monomère, nous avons effectué une étude classique de polymérisation cationique en utilisant $TiCl_4$ comme amorceur et le chlorure de méthylène comme solvant de polymérisation pour permettre les comparaisons entre ces monomères.

Les études à très basses températures ont été menées en utilisant les techniques expérimentales mises au point par Anton (9) et Huet (48) et décrites dans la partie expérimentale.

En ce qui concerne les triméthyl-2,4,6 et triméthyl-2,4,5, nous avons complété les études de polymérisation cationique par une étude de polymérisation radicalaire.

B - HOMOPOLYMERISATION CATIONIQUE DU TRIMETHYL-2,3,4 STYRENE

La préparation de ce monomère, sa purification et sa conservation sont décrites dans la partie expérimentale.

Nous n'avons pu préparer suffisamment de monomère pour pouvoir effectuer une étude complète de polymérisation cationique. Nous avons uniquement déterminé les rapports de réactivité du couple triméthyl-2,3,4 styrène - styrène.

Toutefois, nous avons effectué une homopolymérisation cationique de ce monomère :

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad [A] = 0,02$

$t = 5$ $\quad \theta = -72$

Nous avons obtenu un polymère de viscosité $[\eta] = 0,06$ soluble dans le chlorure de méthylène, le benzène et avec un rendement de 90 %. Sa zone de fluidification est comprise entre 152 et 160°C.

C - HOMOPOLYMERISATION ET COPOLYMERISATION DU TRIMETHYL-2,4,6 STYRENE

La préparation de ce monomère, sa purification et sa conservation sont décrites dans la partie expérimentale.

I. Homopolymérisation et copolymérisation cationique

Les caractéristiques du polytriméthyl-2,4,6 styrène ont été déterminées pour un polymère obtenu dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad [A] = 0,01$

$t = 20$ $\quad \theta = -72$

Ce polymère pour lequel $[\eta] = 0,44$ et $\overline{M_n} = 84\,000$ est soluble dans le chlorure de méthylène, le benzène et le toluène. Sa zone de fluidification est comprise entre 215 et 220°C.

1) Influence de la nature de l'amorceur de polymérisation

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

$\theta = -72$

Les résultats sont donnés par le tableau IX.

TABLEAU IX

Amorceur	$[A]$	t	R	$[\eta]$
$TiCl_4$	0,01	20	100	0,44
$SnCl_4$	0,02	20	93	0,20
$BF_3O(C_2H_5)_2$	0,134	20	90	2,7
$BF_3O(CH_3)_2$	0,0732	30	10	1,74
-	-	120	6	2,65
H_2SO_4	0,122	30	87	0,42
$AlBr_3$	0,1	30	100	0,88
$AlCl_3$	0,1	30	18	0,63
BF_3 gazeux	barbotage de 5 mn	15	100	1,80

On peut noter la valeur élevée de $[\eta]$ du polymère obtenu lorsque $BF_3O(C_2H_5)_2$ est utilisé comme amorceur : $[\eta] = 2,7$.

Nous avons essayé de faire une étude complète de polymérisation avec cet amorceur, et nous avons obtenu pour $[\eta]$ la valeur exceptionnelle de 7,8 pour un polymère soluble dans le benzène et obtenu dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2 $\qquad$ $[M] = 0,456$

t = 20 $\qquad$ $[A] = 0,12$

$\theta = -72$

Malheureusement les résultats obtenus sont très difficilement reproductibles, et nous avons préféré utiliser, dans ce qui suit, $TiCl_4$ comme amorceur de polymérisation.

2) Influence de la nature du solvant de polymérisation

$[M] = 0,456$ $\qquad$ $\theta = -72$

t = 20

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau X.

TABLEAU X

Amorceur	[A]	Solvant	ρ	[η]
$TiCl_4$	0,02	CH_2Cl_2	100	0,40
		C_2H_5Cl	98	0,55
	0,01	CH_2Cl_2	100	0,43
		C_2H_5Cl	98	0,44
$SnCl_4$	0,02	CH_2Cl_2	93	0,20
		C_2H_5Cl	2	indéterminée
$BF_3O(C_2H_5)_2$	0,134	CH_2Cl_2	90	2,70
		C_2H_5Cl	85	3,45

On constate que le chlorure d'éthyle est meilleur solvant que le chlorure de méthylène quand $TiCl_4$ est utilisé comme amorceur.

Toutefois, dans l'étude qui suit, nous avons utilisé le chlorure de méthylène, afin de faciliter les comparaisons avec d'autres monomères.

3) Influence de la concentration en amorceur

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad$ [M] = 0,456

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad$ θ = -72

t = 20

Les résultats sont donnés par le tableau XI et par la courbe de la figure 4.

TABLEAU XI

$[A]$	0,0033	0,0067	0,0083	0,0100	0,0117	0,0133	0,0167	0,0200	0,0300
R	30	97	100	100	100	100	100	100	100
$[\eta]$	0,27	0,34	0,37	0,44	0,33	0,34	0,37	0,40	0,39
F		208 214	206 214	215 220	208 214	207 213	204 211		212 218
$\overline{M}_n.10^{-4}$		5,5	6,1	8,4	6,1	5,8	4,9	6,3	7,8

La courbe obtenue présente un maximum de $[\eta]$ pour $[A] = 0,01$. On atteint un palier à partir de $[A] = 0,025$.

4) Influence du temps de polymérisation

Solvant : CH_2Cl_2 $[M] = 0,456$

Amorceur : $TiCl_4$ $[A] = 0,01$

$\theta = -72$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XII et par la courbe de la figure 5.

TABLEAU XII

t	0,5	1	1,5	2,5	5	10	15	20	30	40
R	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100
$[\eta]$	0,39	0,43	0,35	0,34	0,34	0,33	0,39	0,44	0,45	0,44
F		212 217	212 217		206 213	204 214	208 213	215 220	204 215	
$\overline{M}_n.10^{-4}$		8,7	6,5	5,8	7,6	6,7	6,3	8,4	9,2	

La courbe présente un maximum de $[\eta]$ pour t = 1 mn. On obtient un palier à partir de t = 20 mn.

Polymérisation du triméthyl-2,4,6 styrène

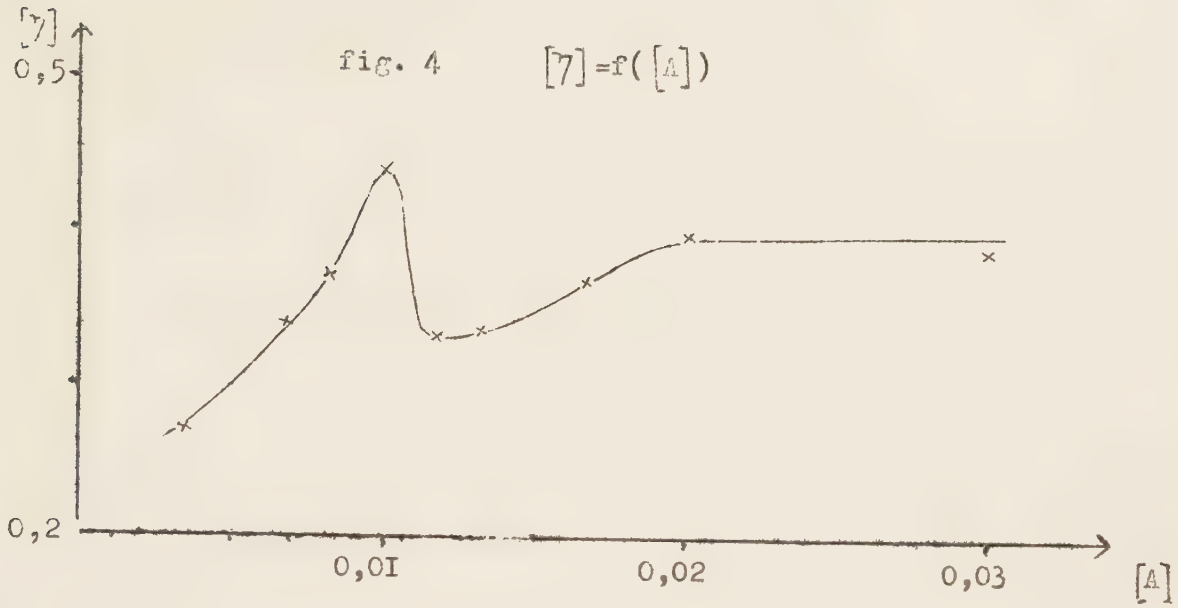


fig. 4 $[\eta] = f([A])$

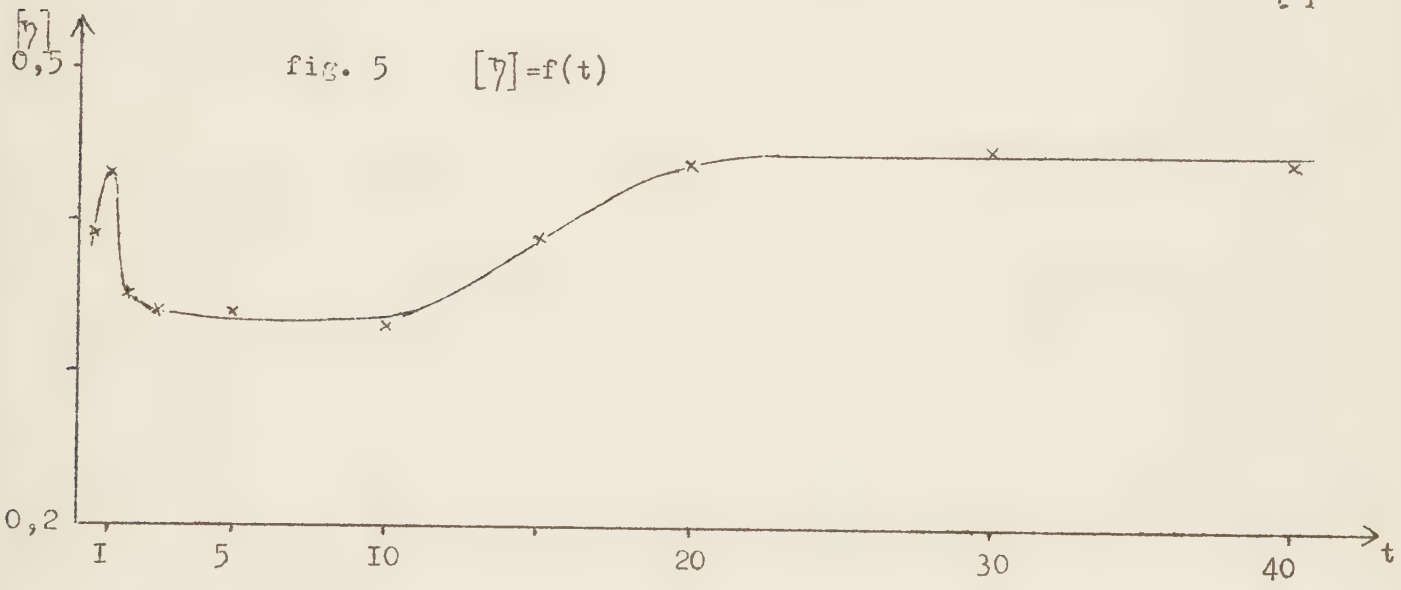


fig. 5 $[\eta] = f(t)$

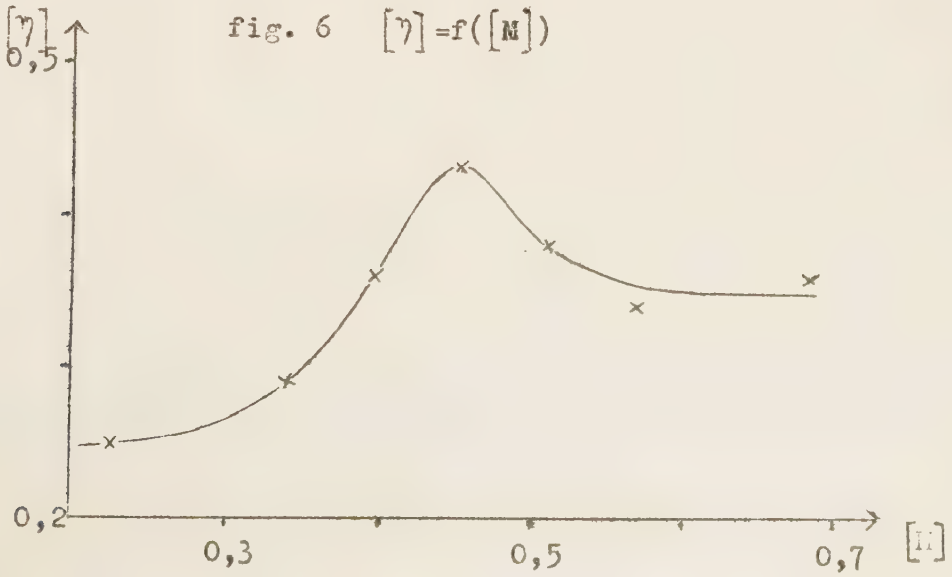


fig. 6 $[\eta] = f([M])$

5) Influence de la concentration en monomère

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [A] = 0,01$

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad \theta = -72$

$t = 20$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XIII et par la courbe de la figure 6.

Les rendements sont tous de 100 %.

TABLEAU XIII

$[M]$	0,228	0,342	0,399	0,456	0,513	0,570	0,684
$[\eta]$	0,25	0,29	0,36	0,44	0,38	0,34	0,36

On obtient une courbe classique avec un maximum pour la concentration $[M] = 0,456$.

6) Influence de la température de polymérisation

$[A] = 0,01$ $\quad [M] = 0,456$

$t = 20$

Les résultats obtenus sont décrits dans les tableaux XIVa, XIVb et XIVc et sont représentés par les courbes de la figure 7.

TABLEAU XIVa

θ	20	0	-25	-50	-72
R	96	97	98	99	100
$[\eta]$	0,14	0,16	0,19	0,22	0,44

Ces résultats ont été obtenus en utilisant le chlorure de méthylène comme solvant de polymérisation.

TABLEAU XIVb

θ	-26	-50	-72	-97	-125	-130
$[\eta]$	0,21	0,36	0,44	1,06	1,94	2,26

Ces résultats ont été obtenus en utilisant le chlorure d'éthyle comme solvant de polymérisation et avec un rendement de 100 % à toutes les températures.

Nous avons utilisé pour les températures inférieures à -130°C, un mélange chlorodifluorométhane - chlorure d'éthyle, car par suite de sa faible constante diélectrique, le chlorodifluorométhane, employé seul, n'est pas un très bon solvant de polymérisation.

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau XIVc.

TABLEAU XIVc

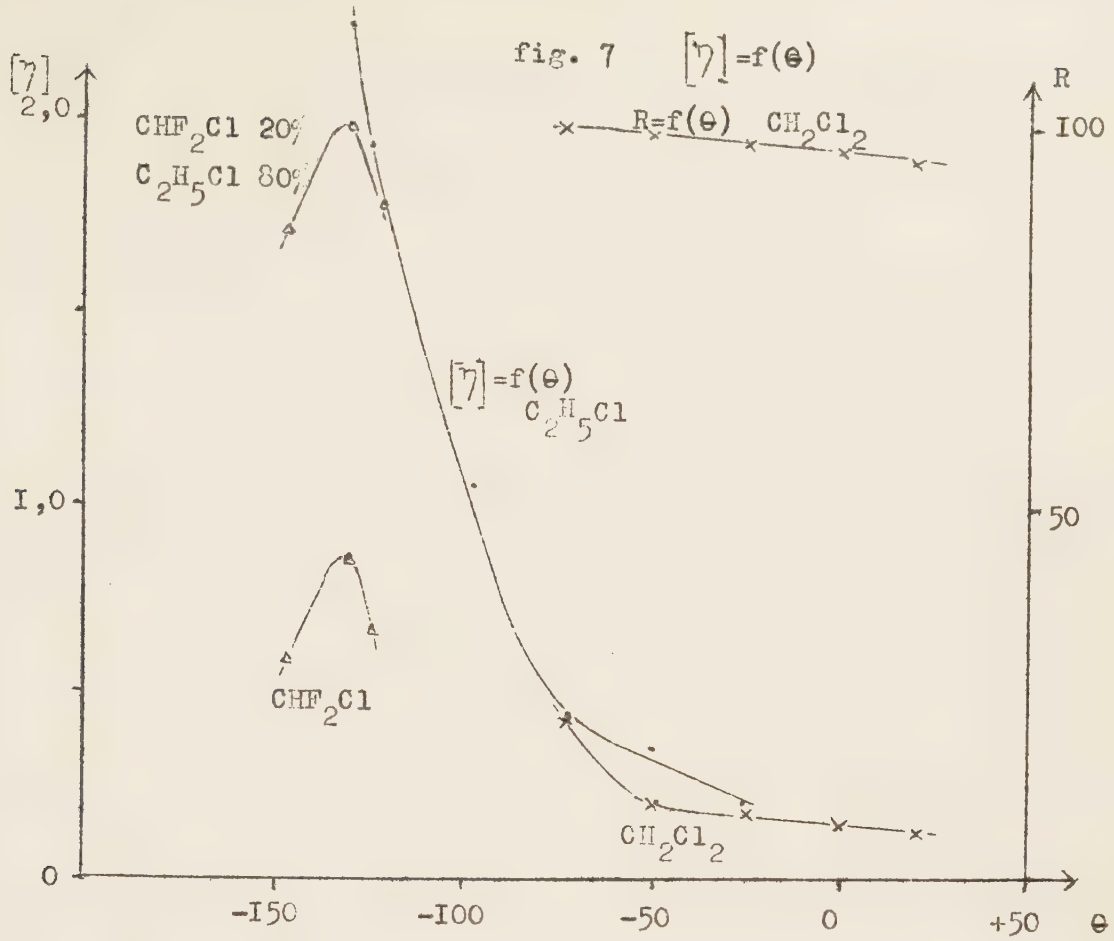
Solvant	$CH\,F_2Cl$			$CH\,F_2Cl$ 50% C_2H_5Cl 50%	$CH\,F_2Cl$ 20% C_2H_5Cl 80%		
θ °C	-124	-130	-146	-122	-121	-130	-143
R	95	100	82	100	98	97	100
$[\eta]$	0,67	0,86	0,60	1,46	1,78	2,00	1,72

Les résultats obtenus dans les divers solvants utilisés, permettent de tracer une courbe presque continue de $[\eta]$ en fonction de θ.

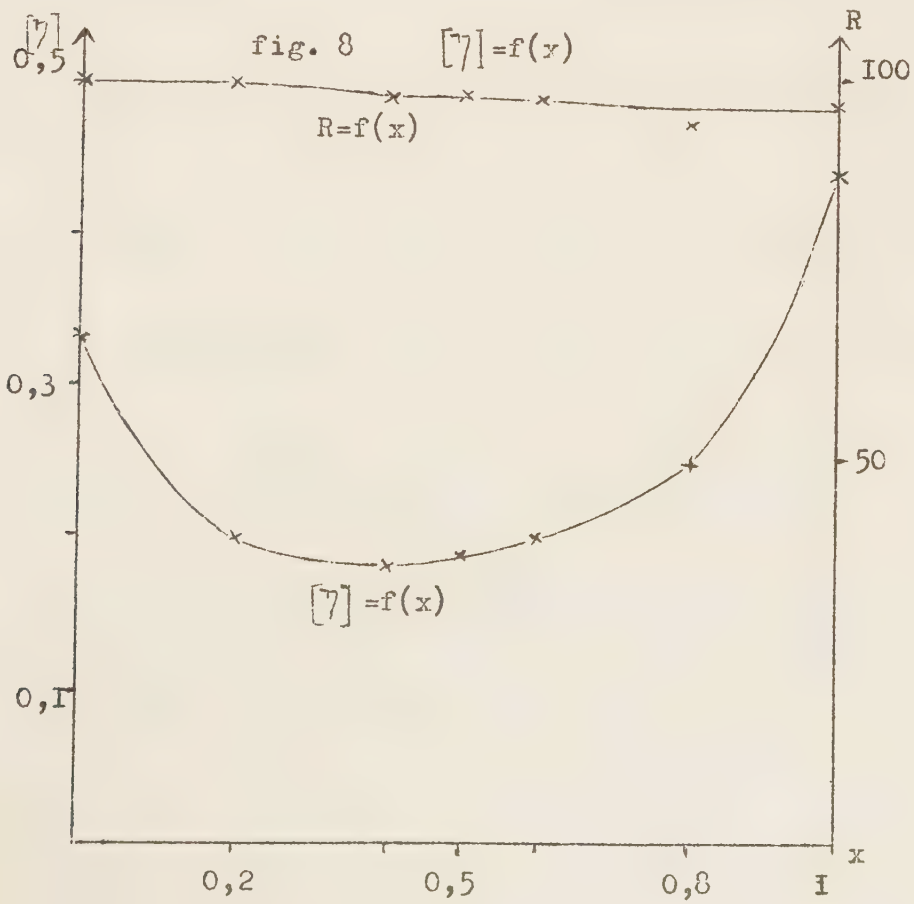
Il apparaît un maximum de $[\eta]$ pour la température de -130°C.

Le complexe formé lors de la polymérisation devient de plus en plus visqueux quand θ diminue, et devient insoluble à partir de θ = -130°C. Ce qui gêne considérablement la propagation et explique le maximum de $[\eta]$ à -130°C.

Polymérisation du triméthyl-2,4,6 styrène



Copolymérisation du triméthyl-2,4,6 styrène et du styrène



7) Copolymérisation du triméthyl-2,4,6 styrène avec le styrène

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad [A] = 0,01$

$t = 20$ $\quad \theta = -72$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XV et la courbe de la figure 8, où x représente la fraction molaire de triméthyl-2,4,6 styrène dans le mélange initial des deux monomères.

TABLEAU XV

x	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1
R	100	100	98	98	98	94	97
$[\eta]$	0,33	0,20	0,18	0,19	0,20	0,25	0,44
F	135 140	140 147	151 159	159 165	163 168	180 190	215 220

On obtient une courbe classique de copolymérisation présentant un minimum de $[\eta]$ pour x compris entre 0,6 et 0,65.

II. Essai de polymérisation radicalaire du triméthyl-2,4,6 styrène

1) Polymérisation en solution

Solvant : benzène $\quad [M] = 3,42$

Amorceur : péroxyde de benzoyle ; $\quad [A] = 0,0925$

température de polymérisation : reflux du benzène

Au bout de 7 jours, le rendement en polymère n'est que de 4 %. Nous n'avons pu déterminer la viscosité de ce polymère compte tenu de la faible quantité dont nous en disposions.

2) Polymérisation en masse

Nous avons traité 1 cm3 de monomère soit 0,897 g par 0,05 g d'azobisisobutyronitrile à 45°C.

Au bout de 7 jours, le rendement en polymère n'est que de 9 %.

Il semble donc que le triméthyl-2,4,6 styrène ait peu d'aptitude à polymériser radicalairement.

D - HOMOPOLYMERISATION ET COPOLYMERISATION DU TRIMETHYL-2,4,5 STYRENE

La préparation de ce monomère, sa purification et sa conservation sont décrites dans la partie expérimentale.

I. Homopolymérisation et copolymérisation cationiques

Les caractéristiques du polytriméthyl-2,4,5 styrène ont été déterminées pour un polymère obtenu dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad [A] = 0,015$

t = 20 $\quad \theta = -72$

Le polymère pour lequel $[\eta] = 0,18$ est soluble dans le chlorure de méthylène, le benzène, le toluène. Sa zone de fluidification est comprise entre 173 et 178°C.

1) Influence de la nature de l'amorceur de polymérisation

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

t = 20 $\quad \theta = -72$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XVI.

TABLEAU XVI

Amorceur	$TiCl_4$	$SnCl_4$	H_2SO_4	$AlBr_3$	$AlCl_3$	$BF_3O(CH_3)_2$	$BF_3O(C_2H_5)_2$
$[A]$	0,015	0,114	0,122	0,1	0,1	0,110	0,08
R	100	100	60	97	89	72	93
$[\eta]$	0,18	0,28	0,45	0,075	0,15	0,32	0,34

L'étude qui suit a été faite avec $TiCl_4$ et $SnCl_4$ comme amorceurs de polymérisation.

2) Influence de la nature du solvant de polymérisation

$[M] = 0,456$ $\theta = -72$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

Amorceur	$[A]$	t	Solvant	R	$[\eta]$
$TiCl_4$	0,01	20	CH_2Cl_2	97	0,13
			C_2H_5Cl	95	0,17
	0,015	20	CH_2Cl_2	100	0,18
			C_2H_5Cl	96	0,23
$SnCl_4$	0,114	20	CH_2Cl_2	100	0,28
			C_2H_5Cl	98	0,28
	0,01	5	CH_2Cl_2	97	0,25
			C_2H_5Cl	78	0,45

Dans l'étude qui suit, nous avons utilisé le chlorure de méthylène lorsque $TiCl_4$ est utilisé comme amorceur, et le chlorure d'éthyle lorsque $SnCl_4$ est utilisé comme amorceur.

3) Influence de la concentration en amorceur

a) Amorceur $TiCl_4$:

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

t = 20 $\quad \theta = -72$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XVIII et sont représentés par la courbe A de la figure 9.

TABLEAU XVIII

$[A]$	0,005	0,0083	0,01	0,015	0,02	0,03
R	97	100	97	100	98	96
$[\eta]$	0,14	0,14	0,16	0,18	0,17	0,13
F	170 178		168 173	173 178		165 172

Nous obtenons une courbe classique présentant un maximum de $[\eta]$ pour $[A] = 0,015$.

b) Amorceur $SnCl_4$:

Solvant : C_2H_5Cl $\quad [M] = 0,456$

t = 5 $\quad \theta = -72$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XIX et sont représentés par la courbe B de la figure 9.

TABLEAU XIX

$[A]$	0,001	0,002	0,003	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05
R	0	10	29	64	78	84	88	93
$[\eta]$		0,73	0,54	0,46	0,45	0,43	0,41	0,33

Le rendement de la polymérisation augmente avec $[A]$, alors que $[\eta]$ diminue.

Lorsque la quantité d'amorceur augmente, le nombre de centres actifs augmente, ce qui a pour effet de diminuer la viscosité du polymère et d'augmenter son rendement.

4) Influence du temps de polymérisation

a) Amorceur $TiCl_4$:

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

$[A] = 0,015$ $\quad \theta = -72$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XX et sont représentés par la courbe A de la figure 10.

TABLEAU XX

t	1	5	10	15	20	30
R	96	100	96	96	99	96
$[\eta]$	0,13	0,15	0,16	0,18	0,18	0,15
F	168 174		165 174		173 178	168 175

Nous obtenons une courbe classique présentant un maximum de $[\eta]$ aux environs de 15-20 mn.

b) Amorceur $SnCl_4$:

Solvant : C_2H_5Cl $\quad [M] = 0,456$

$[A] = 0,003$ $\quad \theta = -72$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XXI et sont représentés par la courbe B de la figure 10.

TABLEAU XXI

t	5	10	20	60
$[\eta]$	0,54	0,55	0,55	0,53
R	29	37	38	52

Le temps de polymérisation ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur $[\eta]$. Par contre, le rendement de la polymérisation augmente avec t, mais très faiblement.

Ceci doit venir du fait que $[A]$ est peu élevée, et l'amorceur ne peut donc donner lieu qu'à la formation d'une faible quantité de centres actifs.

5) Influence de la concentration en monomère

Solvant : CH_2Cl_2 $[A] = 0,015$

t = 20 $\theta = -72$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XXII et sont représentés par la courbe de la figure 11.

TABLEAU XXII

$[M]$	0,342	0,399	0,456	0,513	0,570
R	96	96	99	98	97
$[\eta]$	0,16	0,17	0,18	0,17	0,17

Nous obtenons une courbe classique ayant un maximum de $[\eta]$ pour $[M] = 0,456$.

6) Influence de la température de polymérisation

a) Amorceur $TiCl_4$:

$[A] = 0,015$ $\qquad$ $[M] = 0,456$

$t = 20$

Les résultats obtenus sont décrits dans les tableaux XXIIIa et XXIIIb et sont représentés par les courbes de la figure 12.

TABLEAU XXIIIa

θ	20	0	-24	-50	-72
R	73	80	88	94	99
$[\eta]$	0,06	0,065	0,07	0,10	0,18

Ces résultats ont été obtenus en utilisant le chlorure de méthylène comme solvant de polymérisation.

TABLEAU XXIIIb

θ	-25	-50	-72	-97	-106	-124	-130
R	93	96	96	97	98	97	97
$[\eta]$	0,14	0,15	0,23	0,41	0,45	0,58	0,52

Ces résultats ont été obtenus en utilisant le chlorure d'éthyle comme solvant de polymérisation.

Nous obtenons une courbe présentant un maximum de $[\eta]$ pour $\theta = -124°C$. Le monomère et le complexe qu'il forme . avec l'amorceur sont solubles, même à très basses températures. Cependant, la solution devient de plus en plus visqueuse et comme nous l'avons montré pour le triméthyl -2,4,6 styrène, ceci peut expliquer la présence du maximum de $[\eta]$

fig. 9 $[\eta]=f([A])$

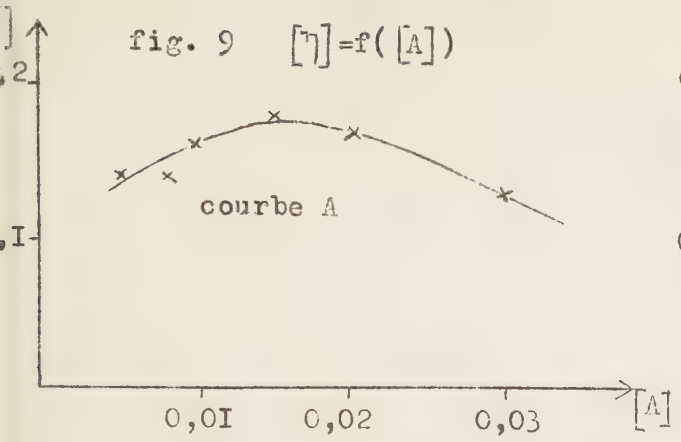


fig. II $[\eta]=f([M])$

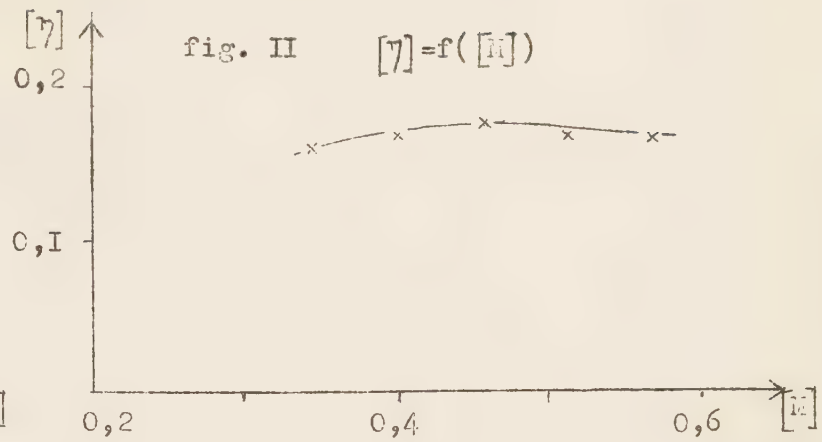


fig. I0 $[\eta]=f(t)$

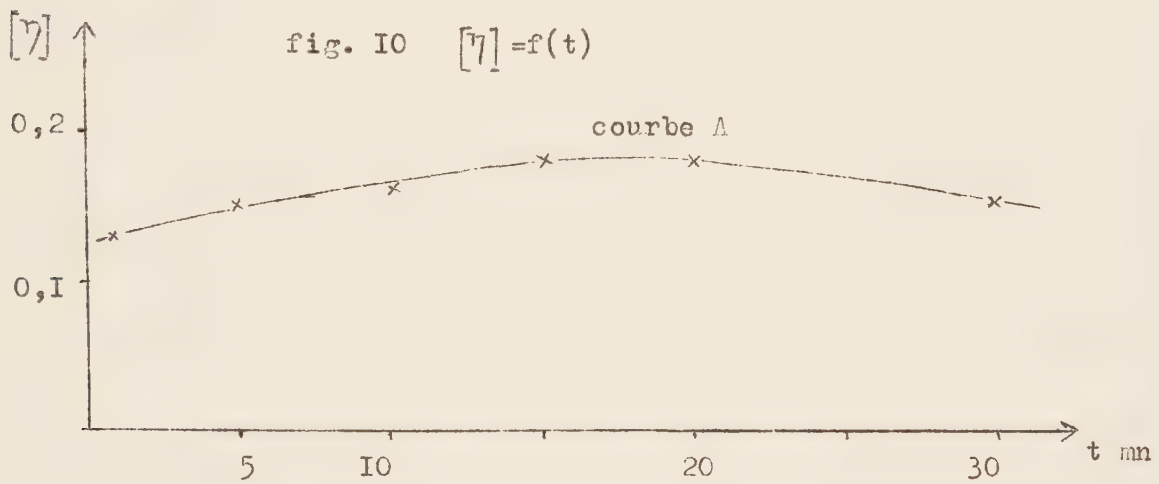
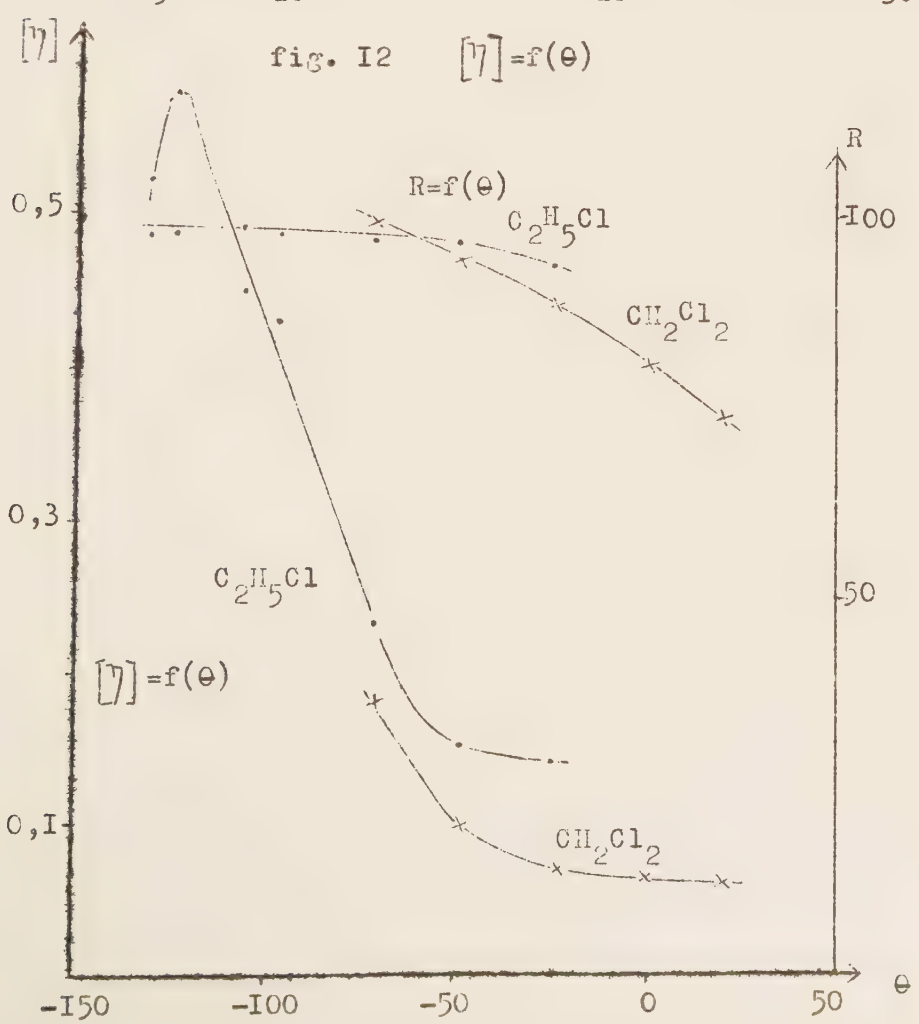


fig. I2 $[\eta]=f(\theta)$



Polymérisation du triméthyl-2,4,5 styrène

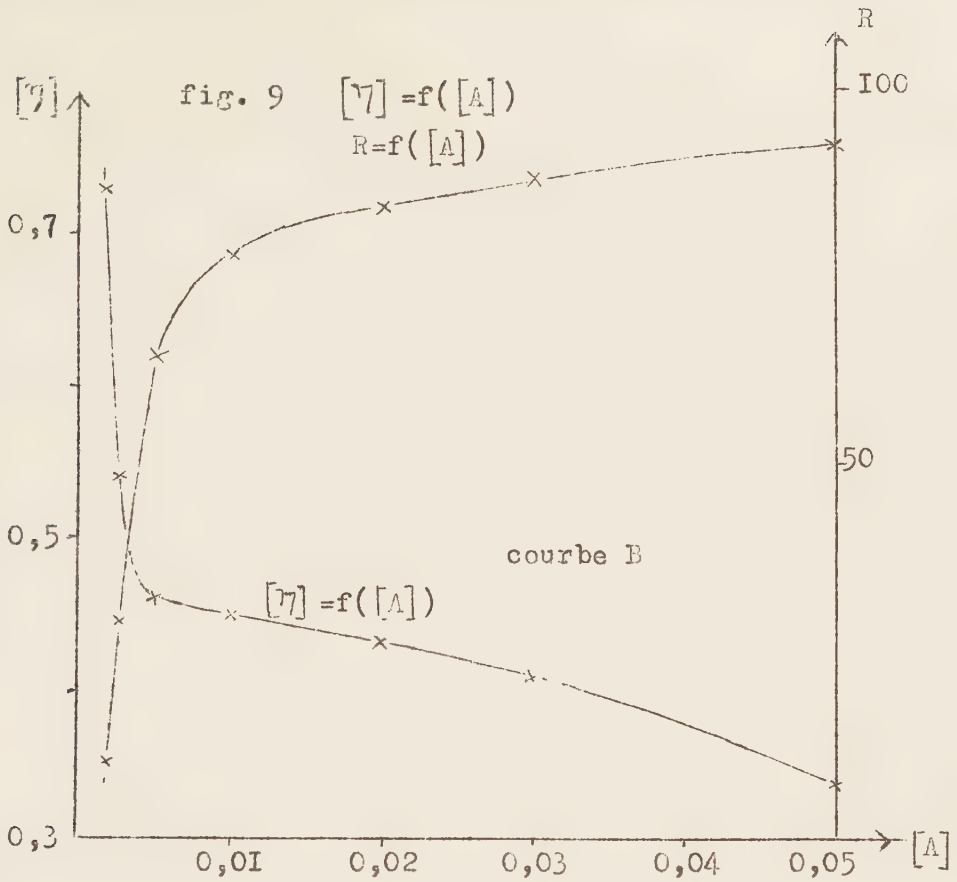


fig. 9 $[\eta] = f([A])$; $R = f([A])$

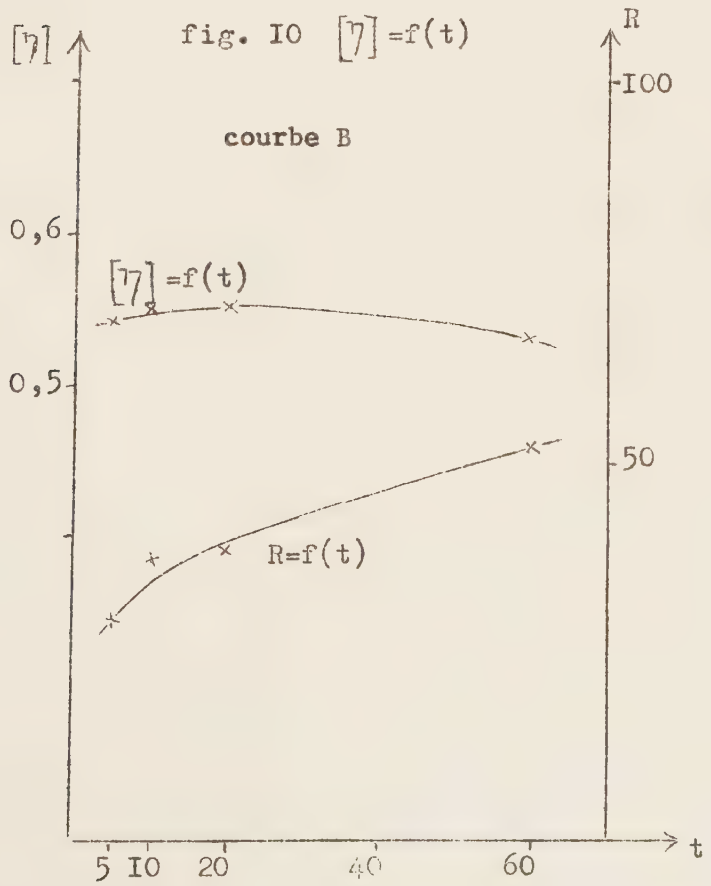
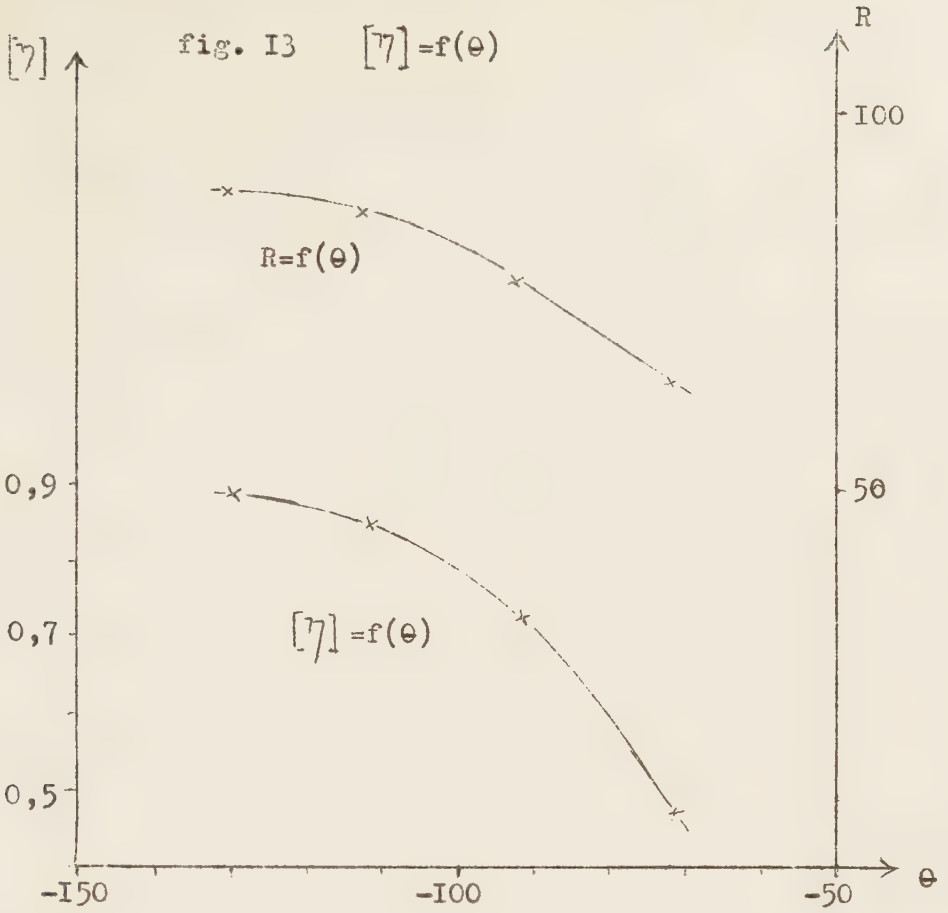
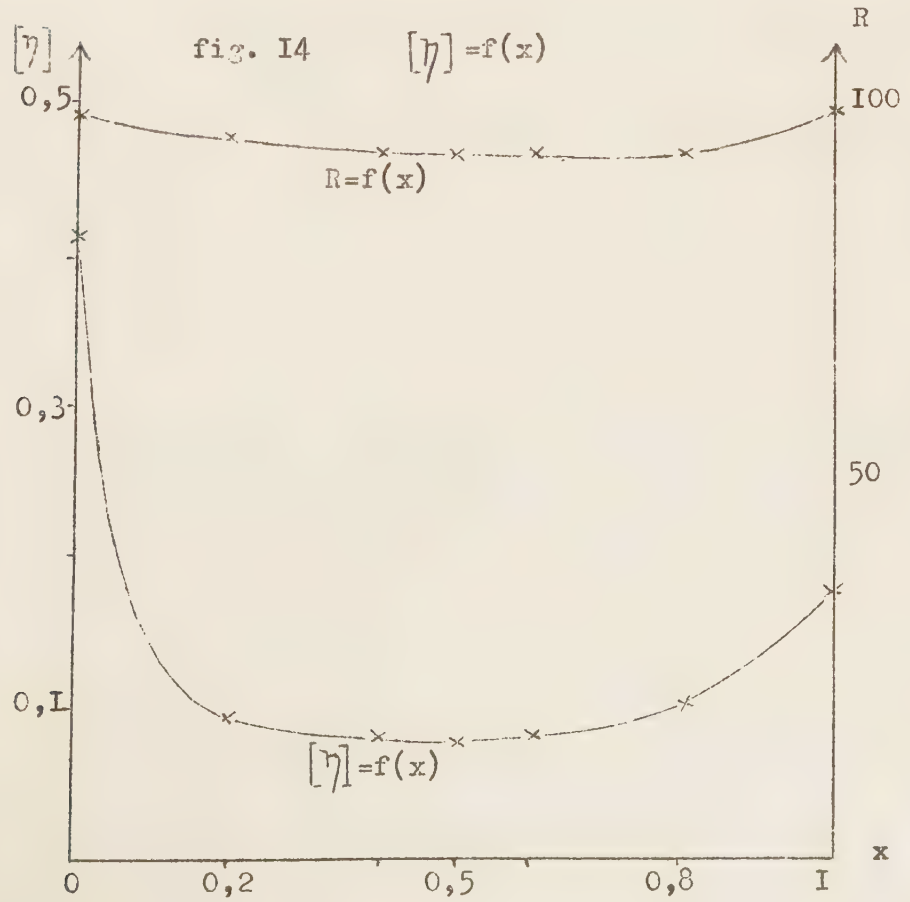


fig. 10 $[\eta] = f(t)$

Polymérisation du triméthyl-2,4,5 styréne



Copolymérisation du triméthyl-2,4,5 styrène et du styrène



b) Amorceur $SnCl_4$:

Solvant : C_2H_5Cl $\quad [A] = 0,05$

t = 5 $\quad [M] = 0,456$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XXIV et sont représentés par la courbe de la figure 13.

TABLEAU XXIV

θ	-50	-72	-92	-112	-130
R	< 1	64	77	86	89
$[\eta]$		0,46	0,73	0,85	0,89

Nous obtenons une courbe qui semble tendre vers un palier aux très basses températures.

D'autre part, pour une température supérieure ou égale à -50°C, le monomère ne polymérise pas.

7) Copolymérisation cationique du triméthyl-2,4,5 styrène avec le styrène

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad [A] = 0,015$

t = 20 $\quad \theta = -72$

Les résultats obtenus sont décrits par le tableau XXV et la courbe de la figure 14, où x représente la fraction molaire de triméthyl -2,4,5 styrène dans le mélange initial des deux monomères.

TABLEAU XXV

x	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1
R	98	95	93	93	93	93	99
$[\eta]$	0,41	0,096	0,084	0,082	0,084	0,104	0,18
F	138 146	129 137	135 141	139 145	142 150	152 159	173 178

Nous obtenons une courbe classique de copolymérisation présentant un minimum de $[\eta]$ pour x = 0,5.

II. Polymérisation radicalaire du triméthyl-2,4,5 styrène

a) Polymérisation en solution

1) Influence de la nature de l'amorceur :

Solvant : benzène $[M] = 3,42$

Température de polymérisation : reflux du benzène

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XXVI.

TABLEAU XXVI

Amorceur	$[A]$	Durée en heures	R	$[\eta]$
Azobisisobutyronitrile	0,305	7,5	62	0,07
Péroxyde de benzoyle	0,185	30	89	0,06

2) Influence de la concentration en amorceur

Amorceur : péroxyde de benzoyle

Solvant : benzène $[M] = 3,42$

Durée de la polymérisation : 30 heures

Température de la polymérisation : reflux du benzène.

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XXVII.

TABLEAU XXVII

$[A]$	0,0925	0,1850	0,2775
R	77	89	81
$[\eta]$	0,06	0,06	0,04

Nous constatons que $[\eta]$ varie peu avec $[A]$

3) Influence du temps de polymérisation

Solvant : benzène $[M] = 3,42$

Amorceur : peroxyde de benzoyle ; $[A] = 0,185$

Température de polymérisation : reflux du benzène

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XXVIII et sont représentés par la courbe de la figure 15.

TABLEAU XXVIII

t en heures	6	9	23,5	27,5	33	48
$[\eta]$	0,07	0,08	0,09	0,10	0,10	0,10

$[\eta]$ devient constant au bout de 24 heures environ.

Nous avons procédé par prises d'essai faites sur une même polymérisation. Le rendement global obtenu est d'environ 80 %.

b) Polymérisation en masse

1) Influence du temps de polymérisation :

Nous avons traité 1 cc de monomère soit 0,878 g, par 0,05 g d'azobisisobutyronitrile à 45°C.

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XXIX et sont représentés par la courbe de la figure 16.

TABLEAU XXIX

t en heures	7,5	10	14	19	24
R	30	40	80	80	83
$[\eta]$	0,50	0,65	1,27	1,40	1,40
F	195 201		203 210		198 210

$[\eta]$ croît pour atteindre un palier au bout de 19 heures de polymérisation.

On peut noter que le rendement n'atteint pas 100 %. Le milieu devenant de plus en plus visqueux avec la durée de la polymérisation, un certain nombre de molécules de monomère ne peut participer à la polymérisation.

2) Influence de la concentration en amorceur

Nous avons traité 1 cc de monomère soit 0,878 g par l'azobisisobutyronitrile pendant 24 heures à 45°C.

Les résultats obtenus sont décrits par le tableau XXX et sont représentés par la courbe de la figure 17.

TABLEAU XXX

masse d'amorceur en g m	0,01	0,025	0,05	0,075
R	77	81	83	81
$[\eta]$	1,94	1,42	1,40	1,38

$[\eta]$ croît lorsque la quantité d'amorceur diminue.

fig. I5 $[\eta] = f(t)$ (solution)

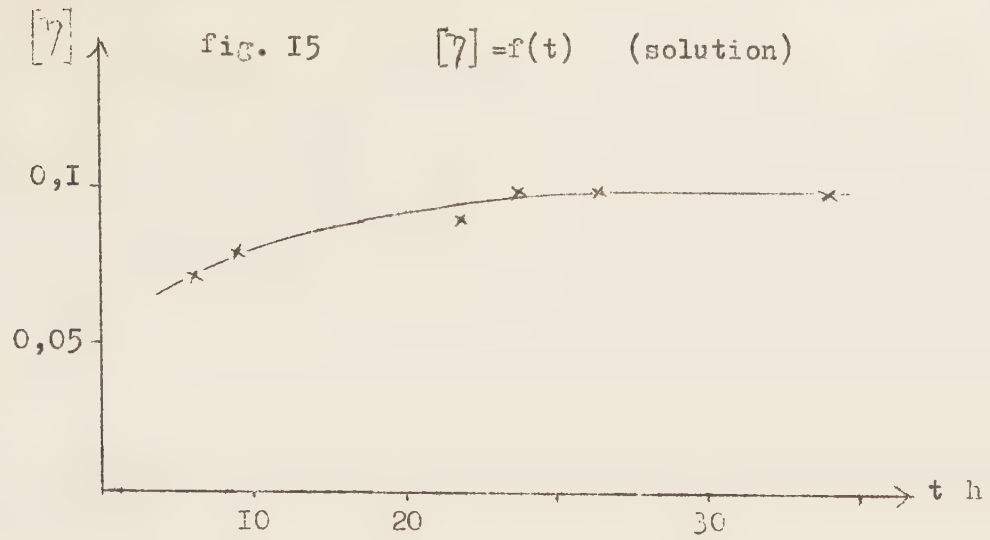


fig. I6 $[\eta] = f(t)$ (masse)

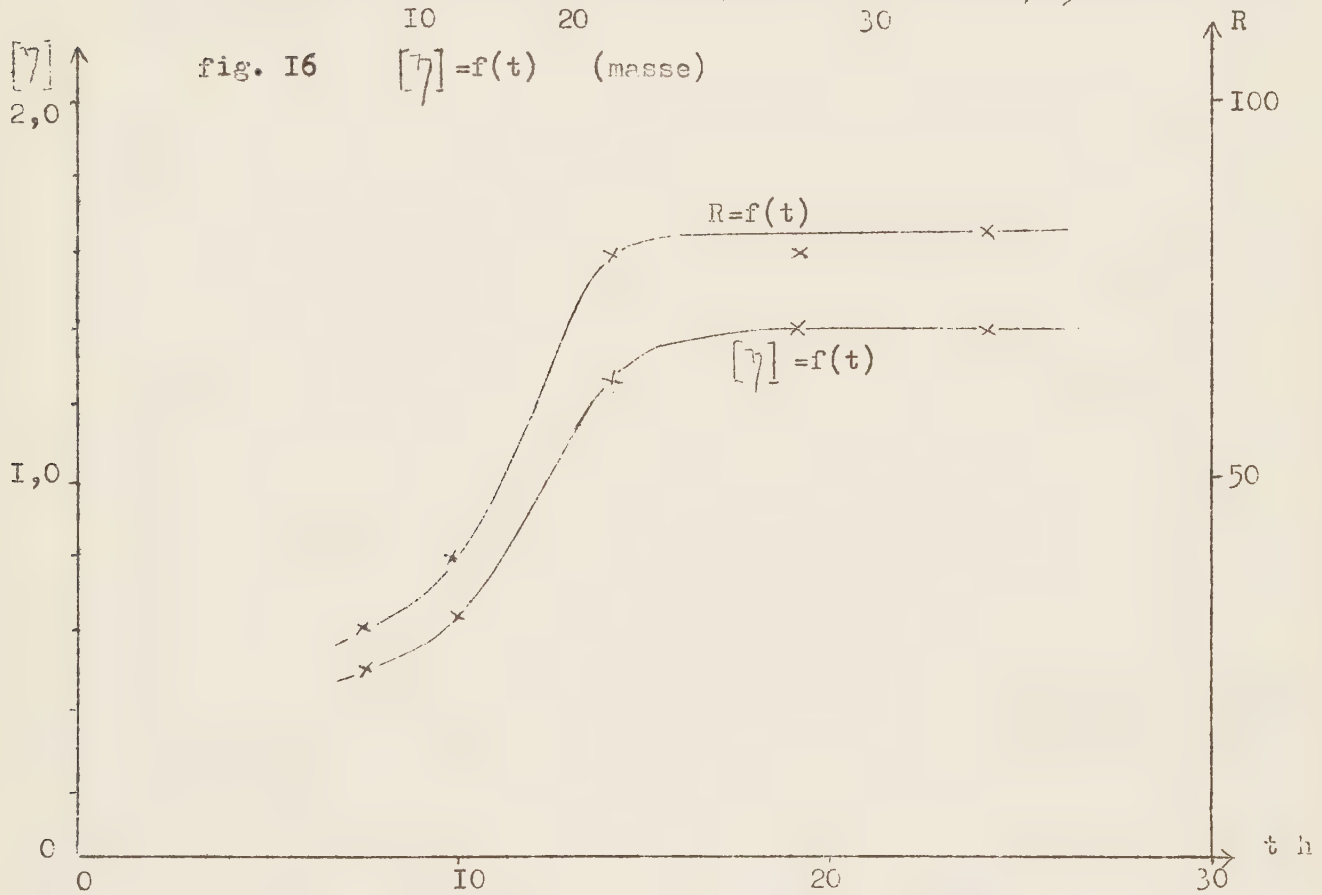
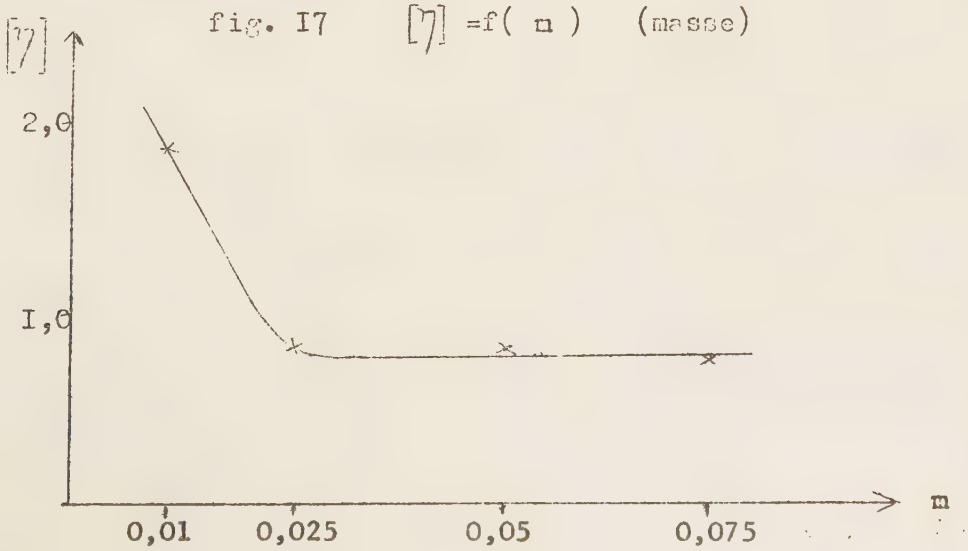


fig. I7 $[\eta] = f(n)$ (masse)



Lorsqu'on augmente la quantité d'amorceur, on augmente le nombre de centres actifs, donc le nombre de chaînes croissantes, la quantité de monomère disponible restant la même. Pour des quantités d'amorceur supérieures à 0,025 g, $[\eta]$ tend vers une valeur constante, l'amorceur n'étant plus entièrement soluble dans le monomère, ce qui diminue considérablement son influence.

E - HOMOPOLYMERISATION ET COPOLYMERISATION CATIONIQUES DU TRIMETHYL-3,4,5 STYRENE

La préparation de ce monomère, sa purification et sa conservation ont été décrites dans la partie expérimentale.

I. Homopolymérisation cationique du triméthyl-3,4,5 styrène

Les caractéristiques du polytriméthyl-3,4,5 styrène ont été déterminées pour un polymère obtenu dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad [A] = 0,02$

$t = 5$ $\quad \theta = -72$

Ce polymère pour lequel $[\eta] = 0,085$, est soluble dans le chlorure de méthylène, le benzène et le toluène. Sa zone de fluidification est comprise entre 144 et 150°C.

1) Influence de la nature de l'amorceur

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

$t = 5$ $\quad \theta = -72$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XXXI.

TABLEAU XXXI

Amorceur	$TiCl_4$	$SnCl_4$	$SnCl_4$	H_2SO_4	$BF_3O(C_2H_5)_2$	$BF_3O(CH_3)_2$	$AlCl_3$
$[A]$	0,02	0,01	0,114	0,122	0,1071	0,1097	0,1
R	94	96	96	0	96	92	7
$[\eta]$	0,084	0,15	0,12		0,14	0,14	

L'étude qui suit a été faite avec $TiCl_4$ comme amorceur.

2) Influence du solvant de polymérisation

$[M] = 0,456$ $\theta = -72$

$t = 5$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XXXII.

TABLEAU XXXII

Amorceur	$TiCl_4$				$SnCl_4$			
Solvant	CH_2Cl_2	C_2H_5Cl	CH_2Cl_2	C_2H_5Cl	CH_2Cl_2	C_2H_5Cl	CH_2Cl_2	C_2H_5Cl
$[A]$	0,02		0,091		0,114		0,01	
R	94	94	96	95	96	97	96	97
$[\eta]$	0,084	0,11	0,084	0,11	0,12	0,21	0,15	0,21

Dans l'étude qui suit, nous avons utilisé le chlorure de méthylène comme solvant de polymérisation.

3) Influence de la concentration en amorceur

Amorceur : $TiCl_4$ $[M] = 0,456$

Solvant : CH_2Cl_2 $\theta = -72$

$t = 5$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XXXIII et sont représentés par la courbe de la figure 18.

TABLEAU XXXIII

$[A]$	0,005	0,01	0,015	0,02	0,025	0,03	0,035	0,05	0,091	0,1215
R	93	94	94	93	93	92	92	94	94	93
$[\eta]$	0,074	0,082	0,084	0,084	0,085	0,083	0,085	0,086	0,084	0,085
F	146 150	147 154		144 150				146 151		

$[\eta]$ croît avec $[A]$ pour atteindre un palier à partir de la concentration $\left[\frac{\eta}{A}\right] = 0,015$.

4) Influence du temps de polymérisation

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad [A] = 0,02$

$\theta = -72$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XXXIV et la courbe de la figure 19.

TABLEAU XXXIV

t	0,5	1	2	5	10	15	20
R	92	93	94	93	94	94	94
$[\eta]$	0,082	0,083	0,083	0,084	0,082	0,082	0,080

Nous obtenons une courbe présentant un léger maximum de $[\eta]$ pour t = 5.

Polymérisation du triméthyl-3,4,5 styrène

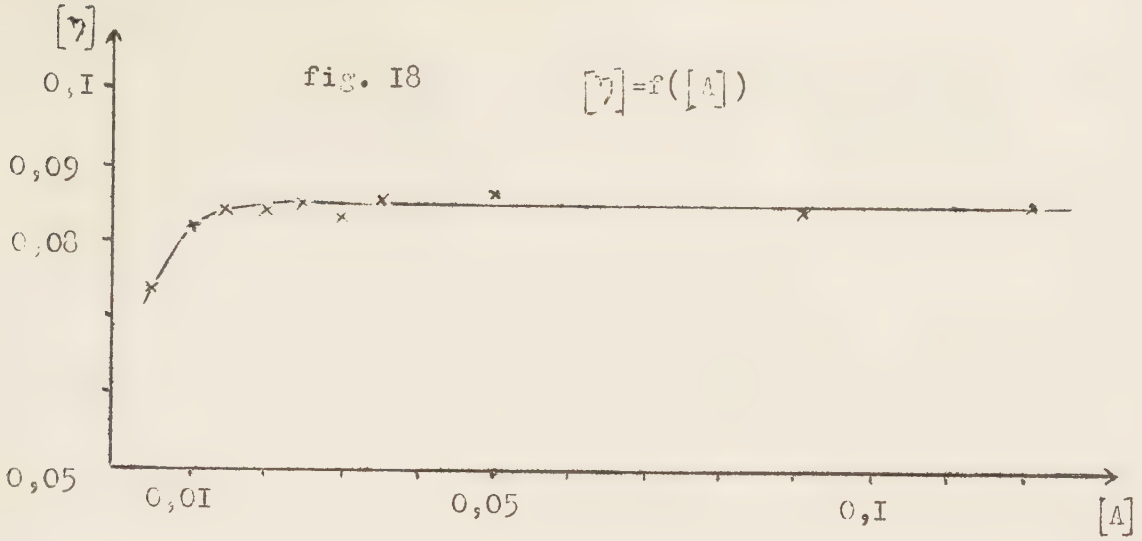


fig. I8 $[\eta]=f([A])$

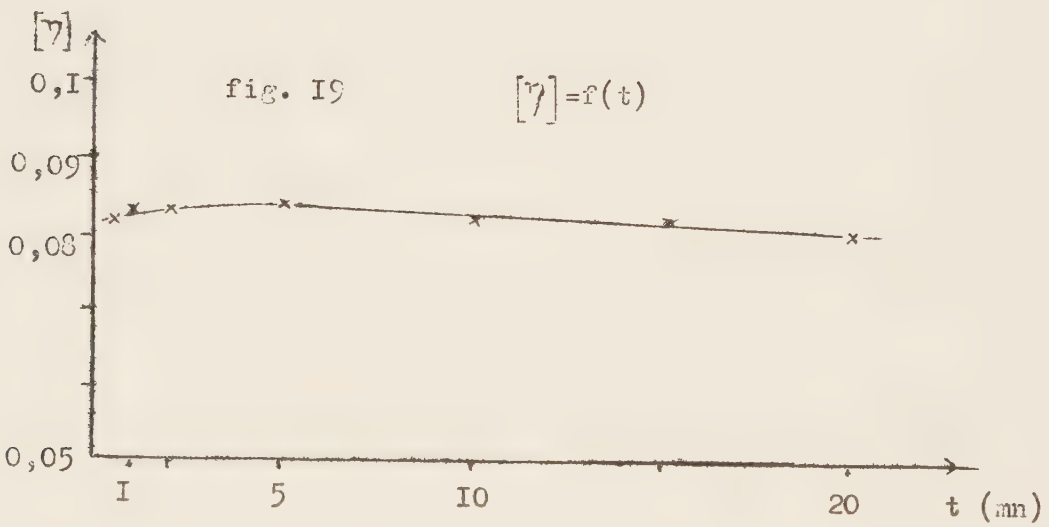


fig. I9 $[\eta]=f(t)$

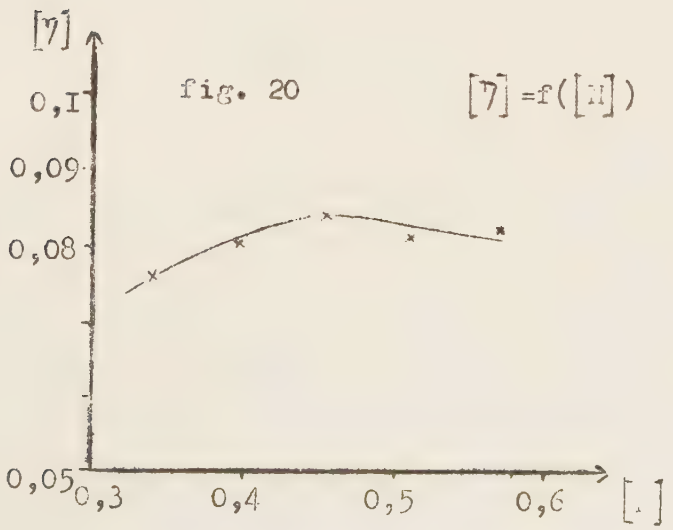


fig. 20 $[\eta]=f([\ ])$

5) Influence de la concentration en monomère

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [A] = 0,02$

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad \theta = -72$

$t = 5$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XXXV et la courbe de la figure 20.

TABLEAU XXXV

$[M]$	0,342	0,399	0,456	0,513	0,570
R	92	91	93	93	93
$[\eta]$	0,076	0,080	0,084	0,081	0,082

Nous obtenons une courbe présentant un maximum de $[\eta]$ pour $[M] = 0,456$.

6) Influence de la température de polymérisation

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad [A] = 0,02$

$t = 5$ $\quad [M] = 0,456$

Les résultats obtenus sont décrits dans les tableaux XXXVIa et XXXVIb et sont représentés par les courbes de la figure 21.

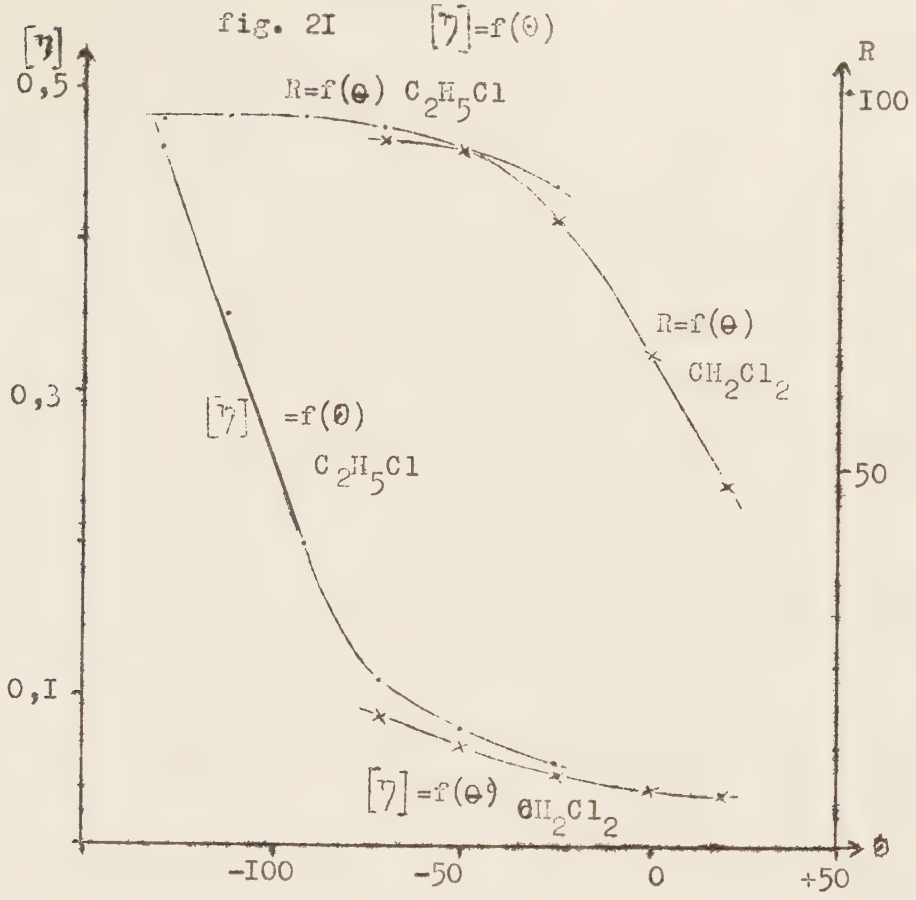
TABLEAU XXXVIa

θ	20	0	-25	-50	-72
R	48	55	83	92	93
$[\eta]$	0,035	0,038	0,048	0,066	0,084

Ces résultats ont été obtenus en utilisant le chlorure de méthylène comme solvant de polymérisation.

Polymérisation du triméthyl-3,4,5 styrène

fig. 2I $[\eta]=f(\theta)$



Copolymérisation du triméthyl-3,4,5 styrène et du styrène

fig. 22 $[\eta]=f(x)$

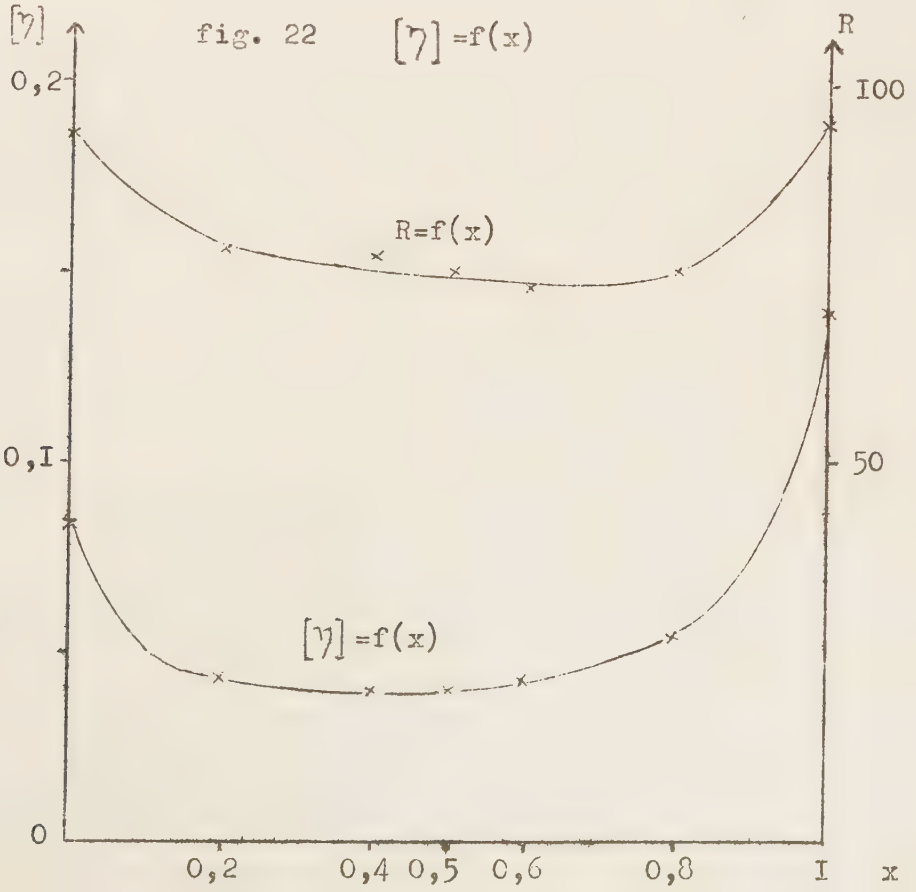


TABLEAU XXXVIb

θ	-25	-50	-72	-92	-112	-130
R	87	92	94	96	96	95
$[\eta]$	0,055	0,078	0,11	0,20	0,35	0,46

Ces résultats ont été obtenus en utilisant le chlorure d'éthyle comme solvant de polymérisation.

On obtient des courbes classiques montrant que $[\eta]$ croît quand la température de polymérisation diminue.

II. Copolymérisation cationique du triméthyl-3,4,5 styrène et du styrène

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad [A] = 0,02$

$t = 5$ $\quad \theta = -72$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau XXXVII et la courbe de la figure 22, où x représente la fraction molaire de triméthyl -3,4,5 styrène dans le mélange initial des deux monomères.

TABLEAU XXXVII

x	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1
R	95	75	73	75	77	78	93
$[\eta]$	0,14	0,055	0,043	0,040	0,040	0,044	0,084
F	119 123	103 107	104 108	107 113	108 114	123 128	144 150

Nous obtenons une courbe classique de copolymérisation présentant un minimum de $[\eta]$ pour x compris entre 0,5 et 0,6.

Troisième partie

DETERMINATION DES RAPORTS DE REACTIVITE DES MONOMERES EN POLYMERISATION CATIONIQUE

A - GENERALITES

Deux monomères M_1 et M_2 entrant en copolymérisation, le font suivant les divers types de réactions suivantes :

$$\sim\sim M_1^+ + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim\sim M_1M_1^+$$

$$\sim\sim M_1^+ + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim\sim M_1M_2^+$$

$$\sim\sim M_2^+ + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim\sim M_2M_1$$

$$\sim\sim M_2^+ + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim\sim M_2M_2^+$$

En première approximation, on peut ne considérer que l'influence du motif terminal sans tenir compte de l'influence de celui que le précède.

Les fractions molaires dM_1 et dM_2 des monomères M_1 et M_2 qui entrent à un instant donné en réaction sont liées par l'équation : (1)

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2}\,\frac{r_1M_1 + M_2}{r_2M_2 + M_1} \qquad (1)$$

dans laquelle M_1 et M_2 sont les fractions molaires des monomères en présence à l'instant donné et, r_1 et r_2 les rapports de réactivité des deux monomères dans la copolymérisation considérée. Ils ont pour valeur :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad \text{et} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

r_1 et r_2 représentent la préférence que possède le cation terminal d'une chaîne croissante à entrer en réaction avec son propre monomère ou avec le monomère antagoniste.

L'équation (1) n'est valable, en toute rigueur, qu'à un instant donné. Evidemment on est amené dans la mise en application de cette équation, à travailler sur un certain intervalle de temps ; on admet en général que cette formule est applicable si le taux de transformation est inférieur à 10 %.

Les fractions molaires m_1 et m_2 des deux monomères introduits dans le copolymère pendant cet intervalle de temps sont données par la relation :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \qquad (2)$$

Il existe plusieurs façons d'exploiter la relation (2). L'une des plus intéressantes consiste à faire des mesures de m_1 et m_2 pour des valeurs de M_1 et M_2 données et à reporter ces valeurs dans (2).

On obtient alors une fonction linéaire en r_1 et r_2. En traçant les droites $r_1 = f(r_2)$ correspondant aux différentes valeurs de M_1 et M_2 désirées, on délimite une zone polygonale dont le barycentre permet de connaître à la fois les valeurs de r_1 et r_2 et la précision de la mesure. Cette méthode de détermination est dite "Méthode différentielle".

B - DETERMINATION DES RAPPORTS DE REACTIVITE

En appliquant les principes exposés au paragraphe A - et à l'aide des techniques opératoires décrites dans la partie expérimentale, nous avons obtenu les résultats énoncés ci-après et dans lesquels l'indice 1 se rapporte toujours au premier monomère cité et où R % désigne le taux de conversion du mélange de monomères.

I. Rapports de réactivité du couple indène/triméthyl-4,6,7 indène

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2 $\qquad [M] = 0,422$

Amorceur : $TiCl_4$ $\qquad [A] = 0,01$

$\theta = 0°C$

Les résultats sont donnés par le tableau I

TABLEAU I

M_1	M_2	m_1	m_2	R	$r_1 = a\ r_2 + b$
0,2	0,8	0,083	0,917	6,3	$r_1 = 1,72\ r_2 - 3,51$
0,4	0,6	0,156	0,844	9,7	$r_1 = 0,42\ r_2 - 1,22$
0,5	0,5	0,206	0,794	9,1	$r_1 = 0,26\ r_2 - 0,74$
0,5	0,5	0,220	0,780	11,3	$r_1 = 0,29\ r_2 - 0,72$
0,6	0,4	0,257	0,743	11,0	$r_1 = 0,15\ r_2 - 0,44$
0,6	0,4	0,330	0,670	9,8	$r_1 = 0,22\ r_2 - 0,34$
0,8	0,2	0,464	0,536	9,9	$r_1 = 0,05\ r_2 - 0,03$
0,8	0,2	0,535	0,465	7,3	$r_1 = 0,07\ r_2 + 0,04$

On trouve pour les valeurs de r_1 et r_2 :

$$r_2 = 3,4 \pm 0,1$$
$$r_1 = 0,15 \pm 0,05$$

II. Rapports de réactivité du couple styrène/triméthyl-2,4,6 styrène

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2 $\qquad [M] = 0,456$

Amorceur : $TiCl_4$ $\qquad [A] = 0,01$

$\theta = 0°C$

Les résultats sont donnés par le tableau II.

TABLEAU II

M_1	M_2	m_1	m_2	R	$r_1 = a\ r_2 + b$
0,80	0,20	0,871	0,129	8,5	$r_1 = 0,42\ r_2 + 1,44$
0,60	0,40	0,772	0,228	6,2	$r_1 = 1,50\ r_2 + 1,59$
0,55	0,45	0,706	0,294	5,1	$r_1 = 1,61\ r_2 + 1,50$
0,50	0,50	0,677	0,323	6,3	$r_1 = 2,09\ r_2 + 1,09$
0,45	0,55	0,618	0,382	4,8	$r_1 = 2,42\ r_2 + 0,76$
0,40	0,60	0,599	0,401	3,2	$r_1 = 3,36\ r_2 + 0,74$
0,20	0,80	0,341	0,659	6,5	$r_1 = 8,27\ r_2 - 1,93$

On trouve pour les valeurs de r_1 et r_2 :

$$r_1 = 1,8 \pm 0,2$$
$$r_2 = 0,36 \pm 0,05$$

III. Rapports de réactivité du couple styrène/triméthyl-2,4,5 styrène

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad [A] = 0,0075$

$\theta = 0°C$

Les résultats sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU III

M_1	M_2	m_1	m_2	R	$r_1 = a\ r_2 + b$
0,80	0,20	0,704	0,296	7,0	$r_1 = 0,15\ r_2 + 0,34$
0,60	0,40	0,349	0,651	6,7	$r_1 = 0,24\ r_2 - 0,31$
0,55	0,45	0,290	0,710	7,7	$r_1 = 0,27\ r_2 - 0,49$
0,50	0,50	0,193	0,807	5,7	$r_1 = 0,24\ r_2 - 0,76$
0,45	0,55	0,188	0,812	7,7	$r_1 = 0,35\ r_2 - 0,94$
0,40	0,60	0,126	0,874	9,9	$r_1 = 0,32\ r_2 - 1,28$
0,20	0,80	0,038	0,962	10,6	$r_1 = 0,63\ r_2 - 3,84$

On trouve pour les valeurs de r_1 et r_2 :

$$r_1 = 1,3 \pm 0,2$$
$$r_2 = 6,5 \pm 0,5$$

IV. Rapports de réactivité du couple styrène/triméthyl-2,3,4 styrène

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2 $\quad [M] = 0,456$

Amorceur : $TiCl_4$ $\quad [A] = 0,01$

$\theta = -72$

Les résultats sont donnés par le tableau IV.

TABLEAU IV.

M_1	M_2	m_1	m_2	R	$r_1 = a\ r_2 + b$
0,2	0,8	0,109	0,891	27	$r_1 = 1,96\ r_2 - 3,51$
0,3	0,7	0,171	0,829	12,1	$r_1 = 1,13\ r_2 - 1,85$
0,4	0,6	0,288	0,712	5,8	$r_1 = 0,91\ r_2 - 0,89$
0,5	0,5	0,365	0,635	6,3	$r_1 = 0,58\ r_2 - 0,42$
0,6	0,4	0,514	0,486	7,6	$r_1 = 0,47\ r_2 + 0,04$
0,7	0,3	0,643	0,357	13,2	$r_1 = 0,33\ r_2 + 0,34$
0,8	0,2	0,751	0,249	5,0	$r_1 = 0,19\ r_2 + 0,50$

On trouve pour les valeurs de r_1 et r_2 :

$$r_1 = 1,0 \pm 0,1$$
$$r_2 = 2,2 \pm 0,2$$

V. Rapports de réactivité pour le couple styrène/triméthyl-3,4,5 styrène

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2 $\qquad [M] = 0,456$

Amorceur : $TiCl_4$ $\qquad [A] = 0,01$

$\theta = -72$

Les résultats sont donnés par le tableau V.

TABLEAU V

M_1	M_2	m_1	m_2	R	$r_1 = a\ r_2 + b$
0,8	0,2	0,808	0,192	6,2	$r_1 = 0,26\ r_2 + 0,80$
0,7	0,3	0,676	0,324	7,0	$r_1 = 0,38\ r_2 + 0,47$
0,6	0,4	0,513	0,487	2,6	$r_1 = 0,47\ r_2 + 0,04$
0,5	0,5	0,324	0,676	5,8	$r_1 = 0,48\ r_2 - 0,52$
0,4	0,6	0,221	0,779	2,9	$r_1 = 0,64\ r_2 - 1,07$
0,3	0,7	0,185	0,815	3,1	$r_1 = 1,24\ r_2 - 1,80$
0,2	0,8	0,082	0,918	5,7	$r_1 = 1,43\ r_2 - 3,64$

On trouve pour les valeurs de r_1 et r_2 :

$$r_1 = 1,7 \pm 0,5$$
$$r_2 = 3,8 \pm 0,5$$

C - VERIFICATIONS DES RESULTATS OBTENUS

Afin de vérifier ces résultats obtenus graphiquement, nous avons reporté les valeurs de r_1 et r_2 ainsi trouvées dans l'équation (3) obtenue en posant :

$$m_1 = y \qquad m_2 = 1 - y$$
$$M_1 = x \qquad M_2 = 1 - x$$

dans l'équation (2) :

$$(3) \qquad y = \frac{(r_1 - 1)\ x^2 + x}{(r_1 + r_2 - 2)\ x^2 + 2\ (1 - r_2)\ x + r_2}$$

Nous comparons ensuite les valeurs de y calculées à partir de r_1 et r_2 en fonction de x, aux valeurs correspondantes de m_1 déterminées par dosage infra rouge du copolymère.

I. Couple indène/triméthyl-4,6,7 indène

TABLEAU VI

x	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
y	0,537	0,728	0,793	0,847	0,934
m_1	0,536 et 0,465	0,743 et 0,670	0,794 et 0,780	0,844	0,917

II. Couple styrène/triméthyl-2,4,6 styrène

TABLEAU VII

x	0,2	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,8
y	0,371	0,585	0,629	0,670	0,709	0,746	0,881
m_1	0,341	0,599	0,618	0,677	0,706	0,772	0,871

III. Couple styrène/triméthyl-2,4,5 styrène

TABLEAU VIII

x	0,2	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,8
y	0,047	0,147	0,186	0,232	0,288	0,353	0,699
m_1	0,038	0,126	0,188	0,193	0,290	0,349	0,704

IV. Couple styrène/triméthyl-2,3,4 styrène

TABLEAU IX

x	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
y	0,111	0,188	0,280	0,386	0,504	0,632	0,763
m_1	0,109	0,171	0,288	0,365	0,514	0,643	0,751

V. Couple styrène/triméthyl-3,4,5 styrène

TABLEAU X

x	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
y	0,082	0,150	0,242	0,361	0,502	0,654	0,799
m_1	0,082	0,185	0,221	0,324	0,513	0,676	0,808

Les valeurs de y et de m_1 coïncident dans l'ensemble avec une précision satisfaisante.

On peut donc considérer comme valables les valeurs de r_1 et r_2 déterminées graphiquement.

D - COMPARAISON DES RESULTATS

Les valeurs de r_1 et r_2 sont groupées à titre de comparaison dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Couple de monomères	r_1	r_2	$1/r_1$	$1/r_2$	r_2/r_1	r_1/r_2
indène/triméthyl-4,6,7 indène	$0,15 \pm 0,05$	$3,4 \pm 0,1$	6,7			
tyrène/triméthyl-2,4,6 styrène	$1,80 \pm 0,2$	$0,36 \pm 0,05$		2,8		
tyrène/triméthyl-2,4,5 styrène	$1,3 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,5$			5,1	
tyrène/triméthyl-2,3,4 styrène	$1,0 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	1,0		2,2	
tyrène/triméthyl-3,4,5 styrène	$1,7 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,5$			2,2	

On constate que le triméthyl-4,6,7 indène est environ 6 à 7 fois plus réactif que l'indène, réactivité qui est exactement celle que laissait prévoir les calculs de chimie quantique faits par Maréchal (6) (7).

En ce qui concerne les triméthyl-styrènes, pour les couples de monomères styrène/triméthyl-2,4,5 styrène et styrène/triméthyl-3,4,5 styrène, les rapports de réactivité sont supérieurs à 1. Ce qui signifie que chacun des monomères préfère réagir avec son propre cation plutôt qu'avec le cation du monomère antagoniste. On peut toutefois constater que le triméthyl-2,4,5 styrène et le triméthyl-3,4,5 styrène sont environ respectivement 5 fois et 2 fois plus réactifs que le styrène.

D'autre part, on constate que le styrène serait aussi réactif que le triméthyl-2,3,4 styrène et que le triméthyl-2,4,6 styrène serait environ 3 fois plus réactif que le styrène.

Ce qui donnerait l'ordre de réactivité suivant :

styrène $\simeq$ triméthyl-2,3,4 styrène $<$ triméthyl-3,4,5 styrène $<$ triméthyl -2,4,6 styrène $<$ triméthyl-2,4,5 styrène.

Si on compare ces résultats aux calculs théoriques exposés plus loin, on constate plusieurs divergences.

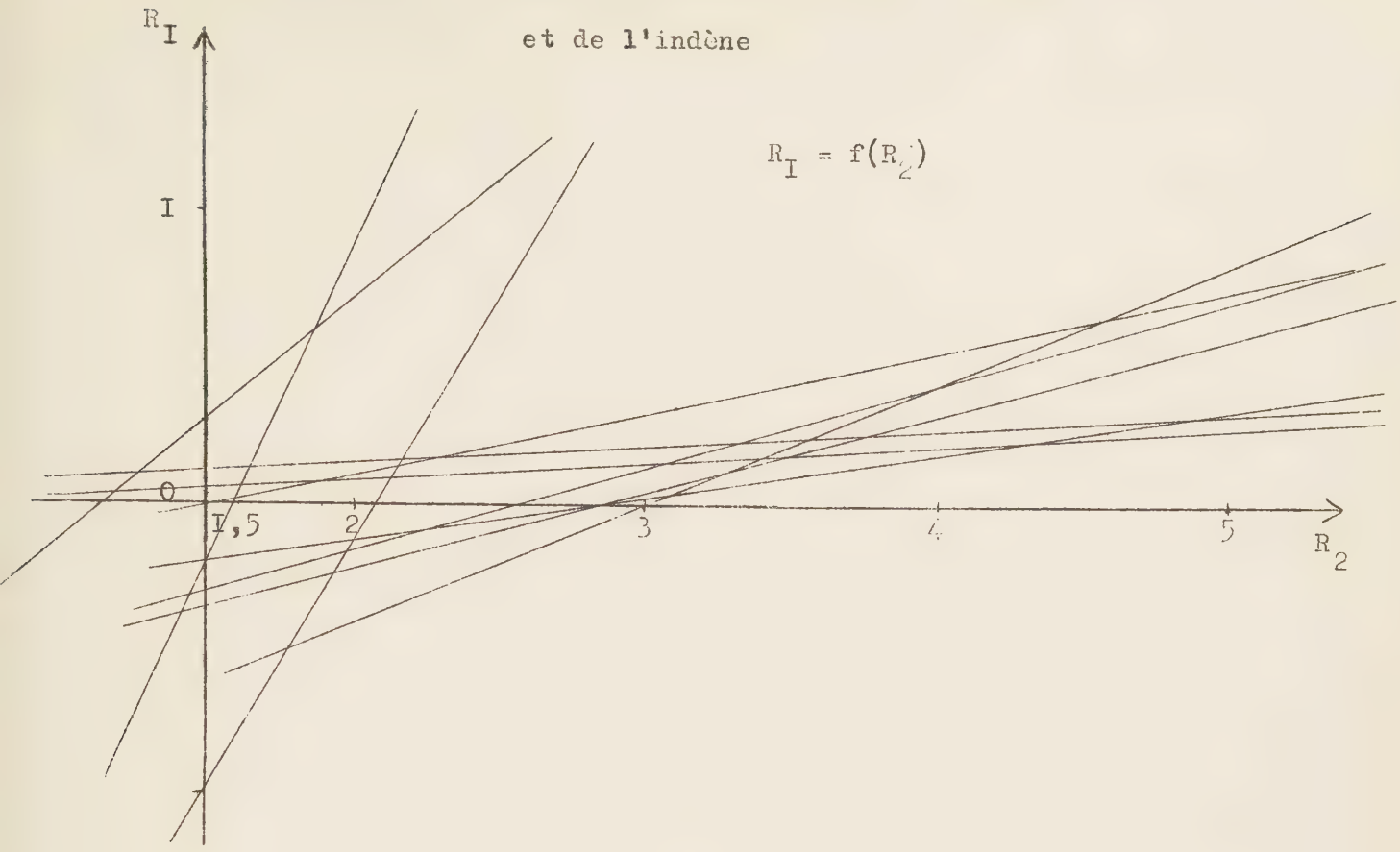
En effet d'après ces calculs, l'ordre de réactivité devrait être le suivant : styrène < triméthyl-3,4,5 styrène < triméthyl-2,3,4 styrène $\simeq$ triméthyl -2,4,5 styrène < triméthyl-2,4,6 styrène.

Les divergences entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques proviennent certainement en partie des problèmes posés par l'encombrement stérique des substitutions en ortho des méthyles.

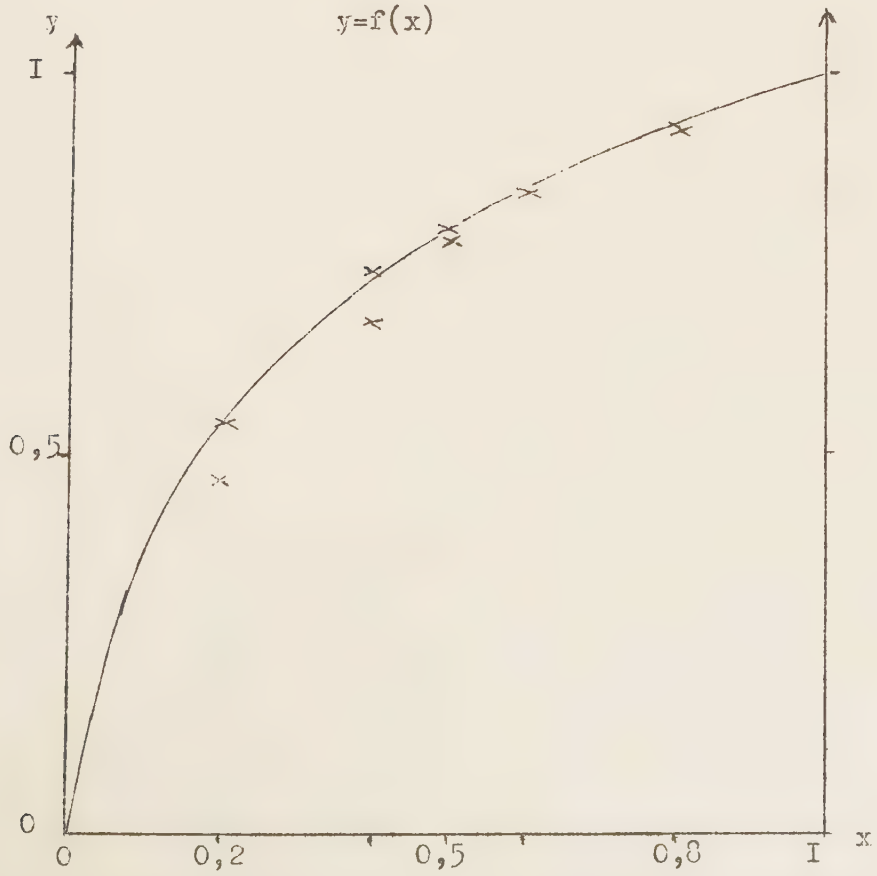
Toutefois, il est difficile de conclure sur l'influence des effets stériques sur la réactivité des monomères. Il faut attendre l'étude d'autres dérivés méthylés du styrène pour permettre des comparaisons plus précises entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques.

Rapports de réactivité du triméthyl-4,6,7 indène

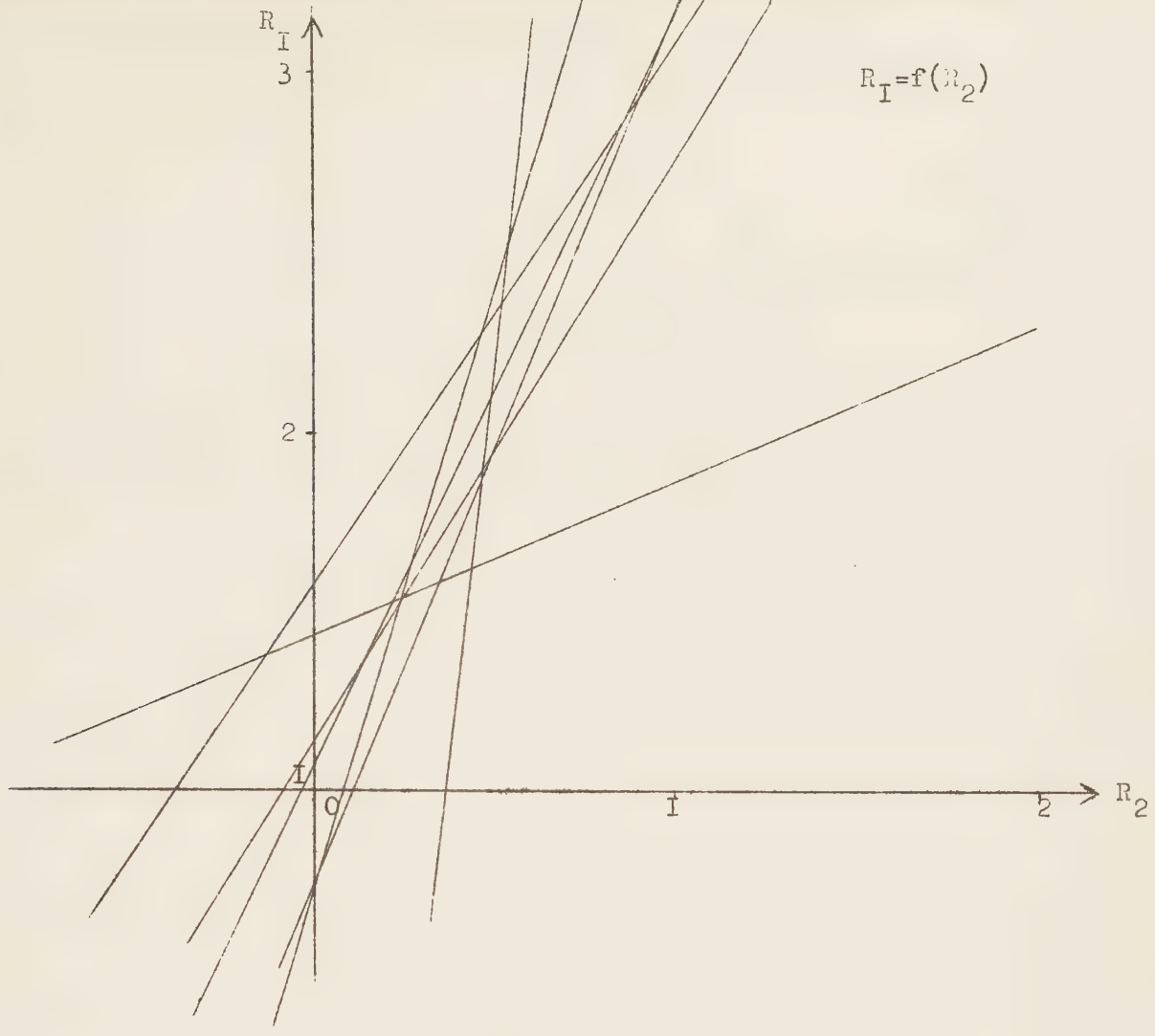
et de l'indène



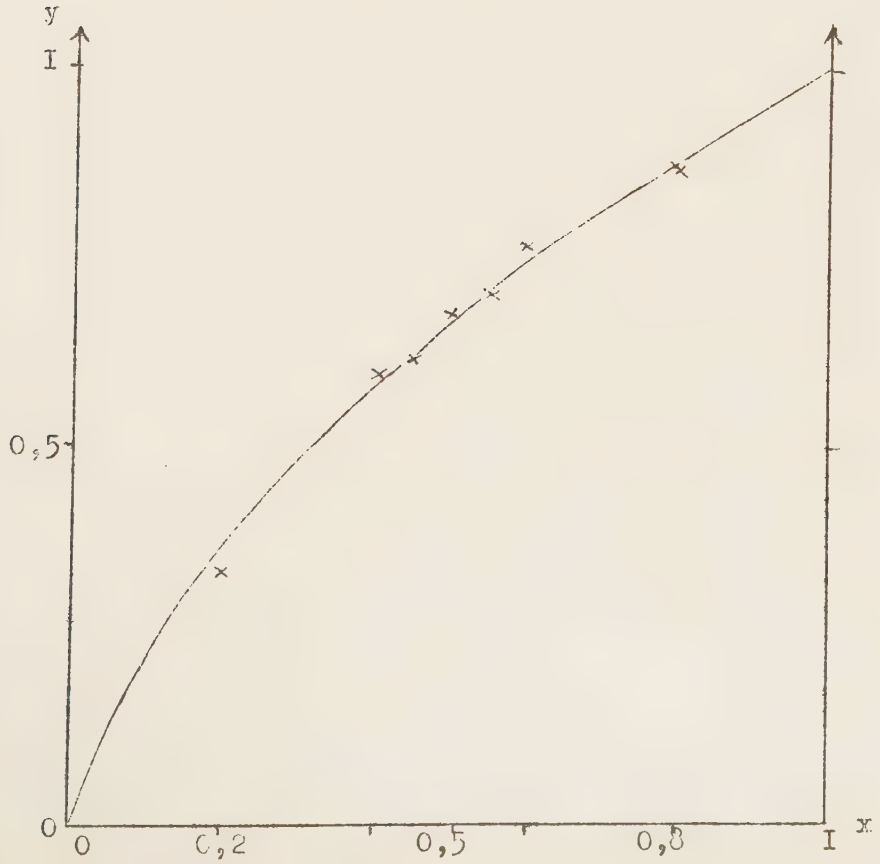
Courbe de vérification



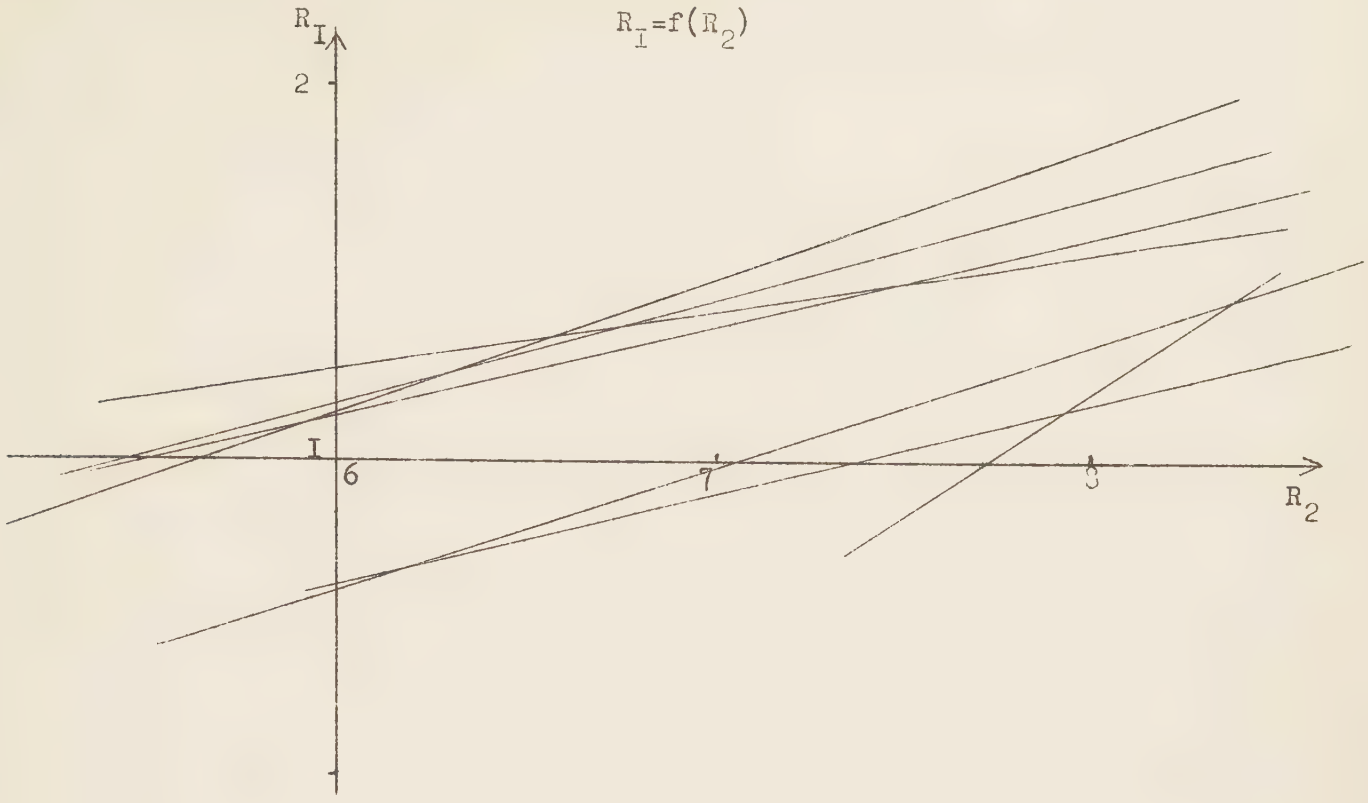
Rapports de réactivité du triméthyl-2,4,6 styrène et du styrène



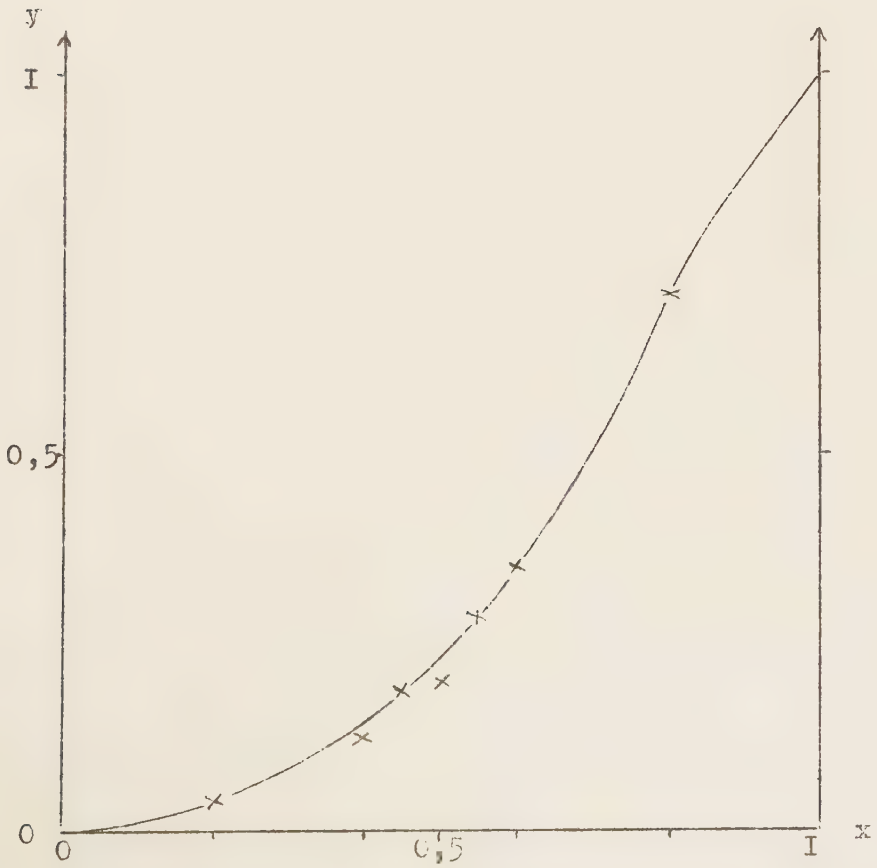
Courbe de vérification $y=f(x)$



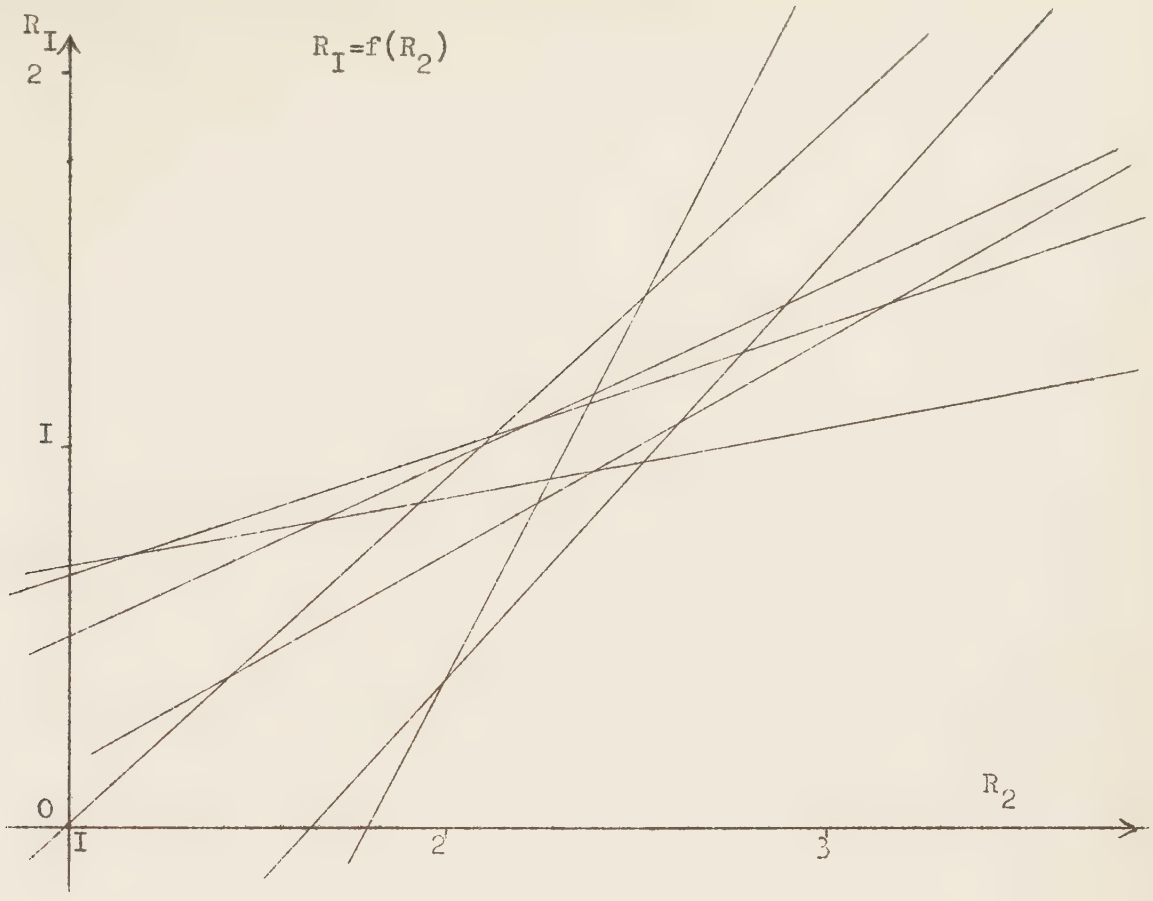
Rapports de réactivité du triméthyl-2,4,5 styrène et du styrène



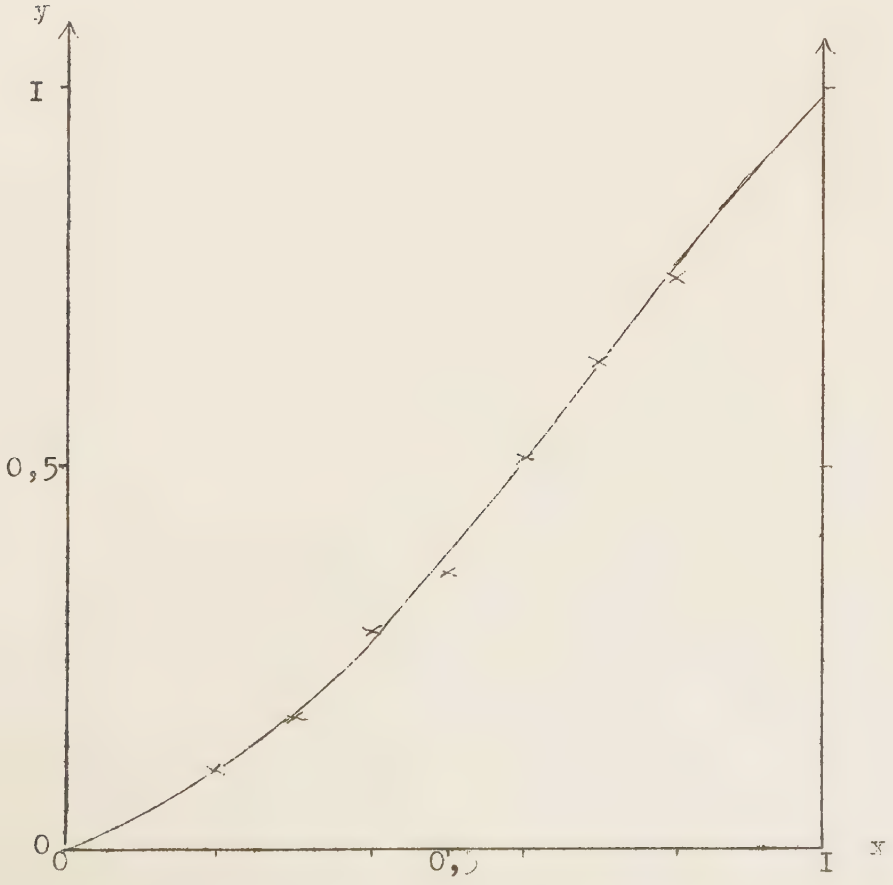
Courbe de vérification $y = f(x)$



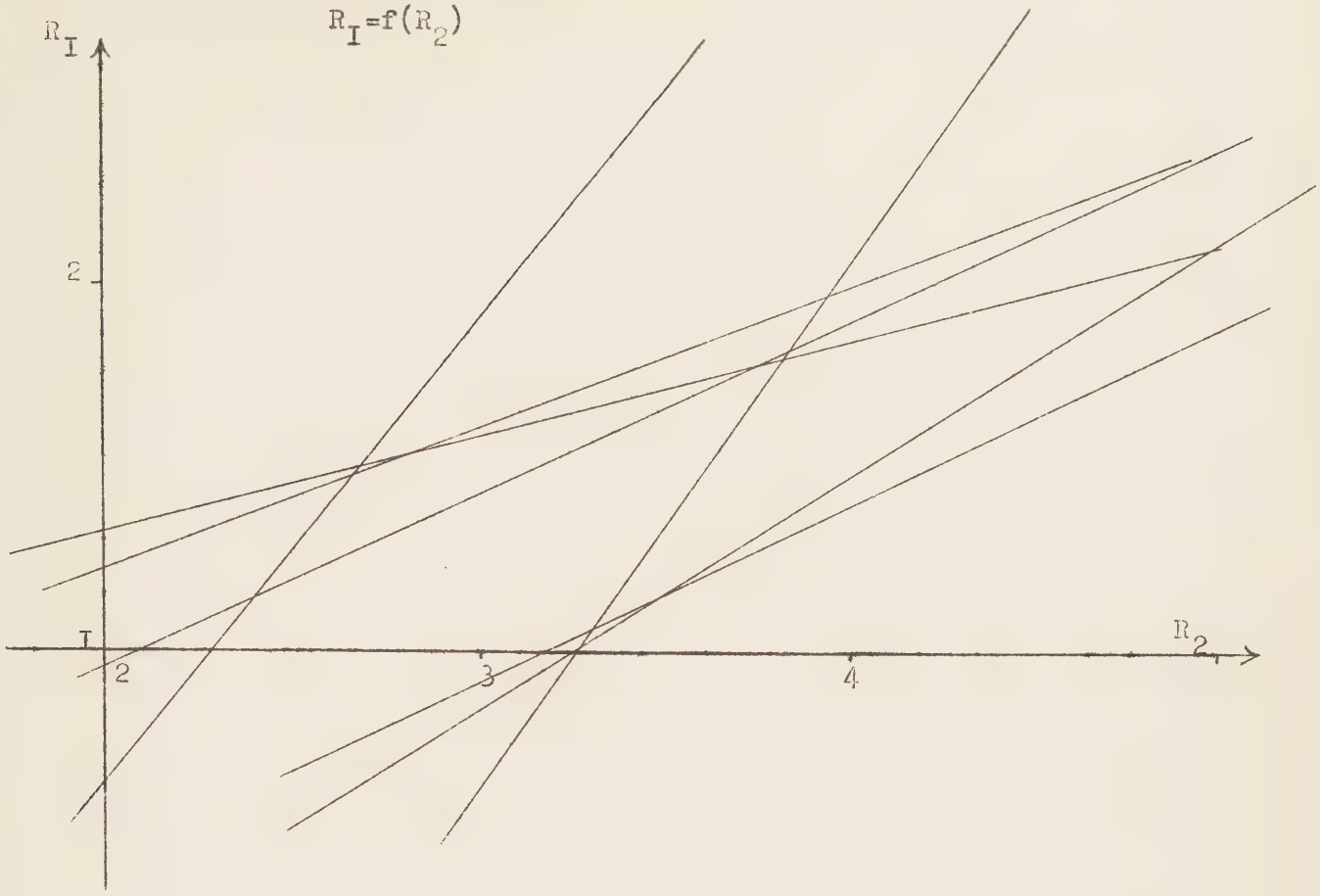
Rapports de réactivité du triméthyl-2,3,4 styrène et du styrène



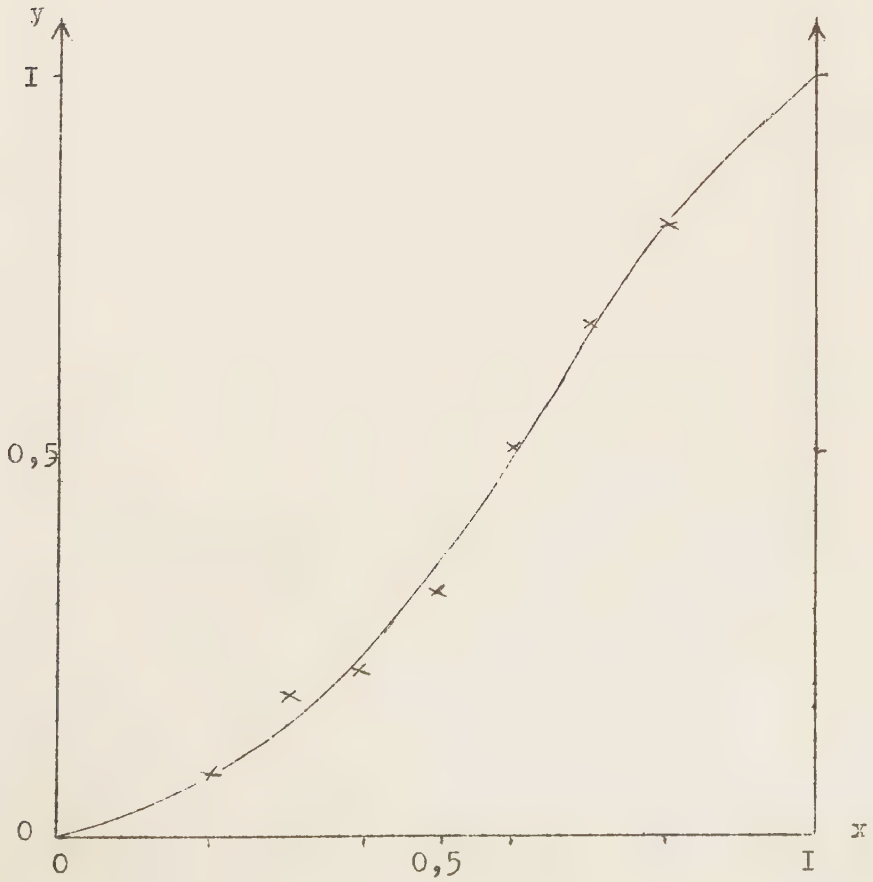
Courbe de vérification $y=f(x)$



Rapports de réactivité du triméthyl-3,4,5 styrène et du styrène



Courbe de vérification $y = f(x)$



Quatrième partie

PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE A LA POLYMERISATION ET A LA COPOLYMERISATION CATIONIQUES

I - PURIFICATION DE L'INDENE

L'indène utilisé pour les copolymérisations et la détermination des rapports de réactivité est purifié par l'intermédiaire de son dérivé sodé. Cette méthode a été décrite dans des travaux précédents. (10)

II - PURIFICATION DU STYRENE

Le styrène utilisé pour les copolymérisations et la détermination des rapports de réactivité est purifié par distillation du produit commercial.

III - PREPARATION DES REACTIFS

a) Azote :

L'azote utilisé est purifié par barbotage dans une solution aqueuse de $TiCl_3$ à 5 % et de citrate de sodium à 30 % afin d'éliminer les traces d'oxygène qu'il contient. Il est ensuite séché par passage dans de l'acide sulfurique concentré puis de la potasse et de l'actigel.

b) Solvants :

Le chlorure de méthylène est distillé sur chlorure de calcium et conservé sur tamis moléculaire. Les autres solvants utilisés sont les produits commerciaux.

c) Amorceurs :

$TiCl_4$ et $SnCl_4$ sont distillés et conservés sous argon. Ils sont utilisés en solution dans le chlorure de méthylène anhydre.

Les autres amorceurs utilisés (H_2SO_4, $AlBr_3$, $AlCl_3$, BF_3 gazeux, $BF_3O(C_2H_5)_2$, $BF_3O(CH_3)_2$) sont les produits commerciaux.

IV - TECHNIQUE DE POLYMERISATION

On utilise des réacteurs à un col et quatre tubulures, munis d'une agitation et d'une circulation d'azote.

Avant chaque opération, le réacteur est lavé à l'acide nitrique, à l'eau, à l'acétone, au chlorure de méthylène et enfin séché à l'étuve.

Le réacteur à température ambiante, est placé sous atmosphère d'azote. Après introduction de la solution de monomère, on plonge l'ensemble dans le bain réfrigérant choisi. Une fois l'équilibre thermique atteint, on introduit l'amorceur, la solution étant toujours sous azote.

On arrête la polymérisation, après un temps de contact déterminé par addition d'un mélange de chlorure de méthylène et de méthanol. Le polymère est précipité par une nouvelle addition de méthanol, puis est filtré, séché, pesé, dissout dans le benzène et reprécipité par le méthanol après filtration de la solution benzénique.

V - TECHNIQUE DE POLYMERISATION A BASSES TEMPERATURES

Nous avons utilisé les techniques mises au point au laboratoire par Anton (9) et Huet (48).

Les caractéristiques des solvants utilisés sont données par le tableau I.

TABLEAU I

Solvants	domaine d'utilisation	E_b	F
CH_2Cl_2	25°C , -72°C	40	-96,70
C_2H_5Cl	-25 , -130	13,1	-138,7
$CHClF_2$	-130 , -146	-40,8	-160

Le chlorodifluorométhane a été utilisé en mélange contenant 80 % de chlorure d'éthyle.

Nous avons utilisé pour les bains réfrigérants des composés à bas point de fusion. Les liquides sont refroidis par addition d'azote liquide.

Leurs caractéristiques sont données par le tableau II.

TABLEAU II

Bains utilisés	E °C	F °C
méthanol	65	-97
éthanol	78	-117
pentane	36	-130
méthyl-2 butadiène	34	-146

La température du bain est repérée à l'aide d'un thermomètre à pentane.

Lorsqu'on travaille à la température de polymérisation de -72°C, on utilise un bain réfrigérant d'acétone saturée en carboglace.

VI - ETUDE DES POLYMERES

a) Viscosité intrinsèque

Les viscosités intrinsèques ont été déterminées à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald, à 25,0 $\pm$ 0,05 °C, le polymère étant en solution dans du benzène.

b) Masse moyenne en nombre

Les déterminations ont été effectuées à l'aide d'un appareil Mechrolab 54 travaillant à 37°C, le toluène étant utilisé comme solvant.

c) Zone de fluidification des polymères

La zone de fluidification est l'intervalle de température comprise entre le début de ramollissement du polymère et la fin de fluidisation (mise en goutte du polymère).

Elle est déterminée à l'aide d'un microscope à platine chauffante "Reichert". (Précision $\pm$ 1°C).

VII. Partie expérimentale relative à la détermination des rapports de réactivité

Les copolymérisations ont été réalisées de la même façon que les homopolymérisations. Toutefois, afin de ne pas dépasser des taux de conversion de l'ordre de 5 à 10 %, on a dû opérer avec des temps de contact monomère-amorceur très courts (0,5 à 1 seconde).

Le dosage des fractions molaires m_1 et m_2 dans le copolymère est fait par spectrographie infra rouge, après étalonnage à l'aide de polymère du monomère dosé et vérification de la loi de Beer-Lambert pour la bande choisie. Les bandes et solvants utilisés sont donnés par le tableau III.

TABLEAU III

Couple de monomères	Monomère dosé	Solvant	Bande
indène/triméthyl-4,6,7 indène	triméthyl-4,6,7 indène	CCl_4 100 mg/10 cc	1380 cm^{-1}
styrène/triméthyl-styrène	styrène	CS_2 50 mg/10 cc	700 cm^{-1}

Les valeurs de r_1 et r_2 ont été calculées par la méthode différentielle exploitant l'équation (2).

En ce qui concerne les triméthyl-styrènes, nous avons effectué ces calculs sur le terminal Bull-général electric de l'I.N.S.C.I.R.

Le programme a été écrit en BASIC.

Symboles employés :

K : pente de la droite d'étalonnage C=K Log (I_o/I) (Log népérien)
S : masse molaire du styrène
D : masse molaire des triméthyl-styrènes
C : concentration en g/l des solutions dosées en I.R.
M (I), M_1 : fraction molaire initiale du styrène
M_2 : fraction molaire initiale du triméthyl-styrène
P_1, P_2 : fraction molaire du styrène et du triméthyl-styrène dans le copolymère
T (I) : rapport I_o/I déterminé par dosage I.R.
N : nombre de sommets du polygone déterminé par les droites
X (I), Y (I) : coordonnées de ces sommets

L'indice 1 correspond au styrène.

```
 10  DIM M (7), T (7), P (7), A (7), B (7)
 20  READ K, S, D, C
 30  PRINT
 40  FOR I=1  TO 7
 50  READ  M (I), T (I)
 60  NEXT I
 70  FOR  I=1  TO 7
 80  LET  P(I) = D * K * LOG (T(I))/(D * K * LOG(T(I)) + S * (C-K * LOG
                                                          (T(I))))
 90  LET  A(I) = P * (1-M(I))↑ 2/(M(I)↑ 2 * (1-P))
100  LET  B(I) = (1-M(I)) * (2 * P-1)/(M(I) * (1-P))
110  : M1 = ##.## M2 = ##.## P1 =##.##P2=##.##
120  PRINT USING 110, M(I), 1-M(I), P(I), 1-P(I)
130  NEXT  I
140  PRINT
150  FOR  I=1 TO 7
160  :        R1 =###.###R2 ###.###
170  PRINT USING 160, A(I), B(I)
```

```
180   NEXT I
190   PRINT
200   FOR I=1  TO 7
210   FOR J=I + 1  TO 7
220   LET  Y= (A(J) * B(I) - A(I) * B(J))/(A(J) - A(I))
230   LET  X= (B(I) - B(J)) /  (A(J) - A(I))
240   : DROITES ##  ,  ##          X = ## ## ## . ## ## ##
                                   Y = ## ## ## . ## ## ##
250   PRINT USING 240, I, J, X, Y
260   NEXT J
270   PRINT
280   NEXT I
290   PRINT "N"
300   INPUT N
310   FOR I=1 TON
320   PRINT "X(I)" ; "Y(I)"
330   INPUT X(I), Y(I)
340   LET R1 = R1 + Y(I)/N
350   LET R2 = R2 + X(I)/N
360   NEXT I
370   PRINT
380   PRINT "R1 =" ; R1, "R2 =" ; R2
390   PRINT
400   FOR I=1  TO7
410   LET Z = ((R1-1) * M(I)↑2 + M(I))/((R1 + R2-2) * M(I)↑2 + 2 * M(I) *
                                                    (1-R2) + R2)
420   :  X = ## ## . ## ##        Y = ## ## . ## ## ##
                                   P1 = ## ## . ## ## ##
430   PRINT USING 420, M(I), Z, P(I)
440   NEXT I
450   GO TO 290
```

Chapitre III

ETUDE PAR LA METHODE DE HUCKEL DE LA REACTIVITE DES METHYL-STYRENES EN POLYMERISATION CATIONIQUE

Depuis les travaux de Maréchal (6), (7) sur l'étude théorique de la polymérisation et de la copolymérisation des méthyl-indènes, nous entreprenons systématiquement une étude théorique préalable pour chaque nouvelle série de monomères polymérisés dans le laboratoire.

Ainsi, à l'occasion de la synthèse des triméthyl-styrènes et de leur étude en polymérisation et copolymérisation cationiques, il nous a semblé indispensable d'effectuer les calculs théoriques sur la réactivité des dérivés méthylés du styrène.

A - RAPPELS THEORIQUES

Nous avons effectué ces calculs de chimie quantique en utilisant la méthode L.C.A.O. avec approximation zéro, méthode dite de HUckel.

Pour le composé organique considéré, on peut associer à chaque électron π (a, b, ...z) une fonction d'onde φ_a (a), φ_b (b),... φ_z (z).

On cherche des fonctions d'onde φ_i qui soient des combinaisons linéaires des orbitales atomiques X des n atomes du composé considéré :

$$\varphi_i = \sum_{r=1}^{n} C_{ir} X_r$$

Les coefficients C_{ir} à déterminer sont tels que l'énergie relative à chaque φ_i $\left(e_i = \dfrac{\int \varphi_i \, h \, \varphi_i \, d\tau}{\int \varphi_i^2 \, d\tau}\right)$ soit minimale, c'est-à-dire que $\dfrac{\partial e_i}{\partial C_{ir}} = 0$.

On obtient ainsi un système d'équations linéaires d'ordre n :

$$\sum_{r=1}^{n} C_{ir} (h_{rs} - e_i S_{rs}) = 0 \quad \text{avec} \quad S = 1, 2 \ldots n$$

avec $h_{rs} = \int X_r \, h \, X_s \, d\tau$

On pose $h_{rs} = h_{sr} = \beta_{rs}$ intégrale de résonance

$h_{rr} = h_{ss} = \alpha_r$ intégrale de Coulomb

et $S_{rs} = \int X_r X_s \, d\tau$ intégrale de recouvrement

On a $S_{rr} = S_{ss} = 1$ (orbitales atomiques normalisées)

$S_{rs} = 0$ (approximation zéro)

Pour que ce système d'équations linéaires admette des solutions autres que $C_{ir} = 0$, le déterminant doit être nul.

Il s'écrit, après simplification :

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - e & \beta_{12} & \beta_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \beta_{1n} & \cdots\cdots & \alpha_n - e \end{vmatrix} = 0$$

Les valeurs des intégrales α_r et β_{rs} sont connues pour le composé déterminé. (Lorsque deux atomes ne sont pas liés, on prend $\beta_{rs} = 0$).

La résolution de ce déterminant nous donne n valeurs de e et pour chaque valeur de e, n valeurs des coefficients C, ce qui nous permet d'associer à chaque niveau e_i une fonction d'onde φ_i.

Pour chaque atome, on calcule certaines grandeurs classiques :

a) Charge totale :

On calcule la fraction de charge portée par le sommet considéré.

$$Q_r = 2 \sum_{i=1}^{n} C_{ir}^2$$

ceci pour les orbitales occupées.

b) Densité frontière :

Dans le cas d'une attaque électrophile, la densité électronique frontière est celle de l'orbitale remplie de plus haute énergie

$$F_r = 2 C_r^2$$

c) Superdélocalisabilité :

Cette grandeur représente la somme des charges partielles tempérées au même niveau d'énergie pour des orbitales occupées.

$$S_r = 2 \sum_{i=1}^{n} \frac{c_{ir}^2}{y_i} \qquad \text{avec } y = \frac{\alpha - e}{\beta}$$

d) Energie de stabilisation :

Cette grandeur représente la différence d'énergie des électrons π entre deux systèmes R et S et un système RS formé par leur union, les systèmes R et S étant conjugués.

$$(\Delta E)_{rs} = -2 \left\{ \sum_{m}^{occ} \sum_{n}^{inocc} - \sum_{m}^{inocc} \sum_{n}^{occ} \right\} \frac{a_{rm}^2 \times b_{sn}^2 \times \beta_{rs}^2}{E_m - F_n}$$

dans laquelle les notations occ. et inocc. indiquent respectivement des sommations sur toutes les orbitales totalement occupées ou totalement vides, où E_m et F_n sont les valeurs propres de la $m^{ième}$ orbitale de R et de la $n^{ième}$ orbitale de S, pour la liaison établie entre r et s. Enfin a_{rm} et b_{sn} sont les coefficients de la $r^{ième}$ et de la $s^{ième}$ orbitale atomique dans la $m^{ième}$ et la $n^{ième}$ orbitale moléculaire du monomère et du cation.

Nous avons effectué les calculs en utilisant le cation styrénique, puisque l'on emploie le styrène pour déterminer expérimentalement les rapports de réactivité des méthyl-styrènes.

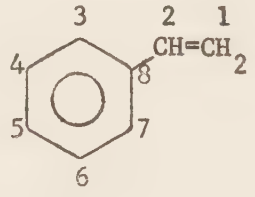
Les valeurs des niveaux d'énergie F_n et des coefficients correspondants b_{sn} du cation styrénique sont les suivantes :

	Orbitales inoccupées				Orbitales occupées		
F_n	2,101	1,259	1,000	0	-1,000	-1,259	-2,101
$b_{sn}^2 \times 10^6$	56.664	157.609	0	570.000	0	157.609	56.664

Plus l'énergie $(\Delta E)_{rs}$ est importante, plus l'attaque du cation est aisée, donc le monomère est plus réactif. On peut donc, d'après les valeurs de $(\Delta E)_{rs}$ trouvées, classer les monomères par ordre de réactivité vis à vis du styrène.

B - ECRITURE DES EQUATIONS ET DES DETERMINANTS POUR LES METHYL-STYRENES

Nous avons numéroté les sommets des méthyl-styrènes de la façon suivante :



Le groupement vinyl ne pose pas de problèmes quant à l'écriture des équations.

Pour deux atomes de carbone liés, on prend la valeur $\beta_{rs} = 1$.

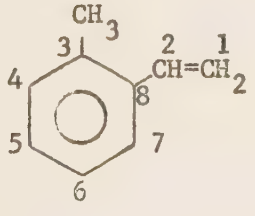
Pour un atome X lié à un atome de carbone, on écrit :

$$\alpha_x = \alpha + \delta_x \beta \qquad \text{et} \qquad \beta_x = \eta_x \beta$$

Pour un groupement méthyle lié à un atome de carbone, on prend les valeurs $\delta_x = -0,2$ et $\eta_x = 0$.

Pour l'écriture des équations, on pose $y = \frac{\alpha - e}{\beta}$ et on résoud le déterminant en y.

C - EXEMPLE D'ECRITURE POUR LE METHYL-2 STYRENE



Le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$
\begin{aligned}
C_1\, y + C_2 &= 0\\
C_1 + C_2\, y + C_8 &= 0\\
-0{,}2\, C_3\, y + C_4 + C_8 &= 0\\
C_3 + C_4\, y + C_5 &= 0\\
C_4 + C_5\, y + C_6 &= 0\\
C_5 + C_6\, y + C_7 &= 0\\
C_6 + C_7\, y + C_8 &= 0\\
C_2 + C_3 + C_7 + C_8\, y &= 0
\end{aligned}
$$

Le déterminant associé à ce système est le suivant :

$$
\begin{vmatrix}
y & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0\\
1 & y & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1\\
0 & 0 & -0{,}2y & 1 & 0 & 0 & 0 & 1\\
0 & 0 & 1 & y & 1 & 0 & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & 1 & y & 1 & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & y & 1 & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & y & 1\\
0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & y
\end{vmatrix} = 0
$$

L'écriture des déterminants et leur résolution ont été faites sur le terminal Bull-general electric de l'I.N.S.C.I.R.

Nous avons utilisé un programme mis au point par Tortai (10) pour déterminer la réactivité des méthoxy-indènes.

Nous avons modifié ce programme pour effectuer les calculs concernant les méthyl-styrènes.

Ce programme permet l'écriture des déterminants et permet de calculer les valeurs de y, mais aussi les valeurs de Q_r, F_r, S_r et $(\Delta E)_{rs}$ et cela pour tous les sommets de chaque dérivé considéré.

```
730 MAT B=(1)*C
740 GØ TØ 440
750 LET U=0
760 FØR I=1 TØ N-1
770 IF C(I+1,I+1)>=C(I,I) THEN 870
780 LET S=C(I,I)
790 LET C(I,I)=C(I+1,I+1)
800 LET C(I+1,I+1)=S
810 FØR K=1 TØ N
820 LET D(K,1)=X(K,I)
830 LET X(K,I)=X(K,I+1)
840 LET X(K,I+1)=D(K,1)
850 NEXT K
860 LET U=U+1
870 NEXT I
880 IF U<>0 THEN 750
890 FØR I=1 TØ N
900:Y###=##.###
910 LET C(I,I)=-C(I,I)
920 PRINT USING 900,I,C(I,I)
930 NEXT I
940 PRINT
950 PRINT
960 FØR J=1 TØ N
970 LET T=0
980 LET R=0
990 LET M=0
1000 LET V=0
1010 LET W=0
1020 LET Z=0
1030 FØR I=1 TØ N
1040 IF C(I,I)>0 THEN 1110
1050 LET T=T+2*X(J,I)↑2
1060 LET R=R+2*X(J,I)↑2/C(I,I)
1070 FØR K=1 TØ 3
1080 LET V=V+X(J,I)↑2/(C(I,I)-E(K))*L(K)
1090 NEXT K
1100 GØ TØ 1140
1110 FØR K=4 TØ 5
1120 LET W=W+X(J,I)↑2/(C(I,I)-E(K))*L(K)
1130 NEXT K
1140 NEXT I
1150 LET Z=ABS(2*(V-W))
1160 LET M=2*X(J,5)↑2
1170:Q###=##.###    S###=##.###    F###=##.###    E###=##.###
1180 PRINT USING 1170,J,T,J,-R,J,M,J,Z
1190 NEXT J
1200 GØ TØ 190
1210 DATA 2.101,1.259,0,-1.259,-2.101,.056644,.157609,.57,.157609
1220 DATA .056644
1240 DATA 1,3,1,4,1,5,2,3,4,2,3,5,2,3,6,2,3,7,2,4,5,2,4,6
1241 DATA 3,3,4,5,3,3,4,6,3,3,4,7,3,3,5,6,3,3,5,7,3,4,5,6
1242 DATA 4,3,4,5,6,4,3,4,6,7,4,3,5,6,7,5,3,4,5,6,7
1250 END
```

```
100 DIM A(15,15),B(15,15),C(15,15),D(15,1),E(5),L(5),X(15,15)
110 FØR I=1 TØ 5
120 READ E(I)
130 NEXT I
140 FØR I=1 TØ 5
150 READ L(I)
160 NEXT I
190 READ A1
200 LET N=8
210 MAT A=ZER(N,N)
220 MAT B=ZER(N,N)
230 MAT C=ZER(N,N)
240 MAT D=ZER(N,1)
250 MAT X=IDN(N,N)
280 LET A(1,2)=A(2,1)=A(2,8)=A(3,4)=A(4,3)=A(4,5)=A(5,4)=A(5,6)=1
281 LET A(3,8)=A(6,5)=A(6,7)=A(7,6)=A(7,8)=A(8,2)=A(8,3)=A(8,7)=1
282 PRINT
283 PRINT
290 FØR I=1 TØ A1
300 READ A2
310 LET A(A2,A2)=-0.2
325PRINT "ST",A2-1
330 NEXT I
340 FØR I=1 TØ N
350 FØR J=I TØ N
360 LET A(J,I)=A(I,J)
370 NEXT J
380 NEXT I
390 PRINT
400 PRINT
410 MAT PRINT A;
420 MAT B=(1)*A
430 MAT C=(1)*A
440 FØR I=1 TØ N-1
450 FØR J=I+1 TØ N
460 MAT B=(1)*C
470 IF ABS(B(I,I)-B(J,J))<1E-7 THEN 520
480 LET F=ATN(2*B(I,J)/(B(I,I)-B(J,J)))/2
490 LET G=CØS(F)
500 LET H=SIN(F)
510 GØ TØ 530
520 LET G=H=.707106781
530 FØR K=1 TØ N
540 LET C(K,I)=B(K,I)*G+B(K,J)*H
550 LET C(I,K)=C(K,I)
560 LET C(K,J)=-B(K,J)*G+B(K,I)*H
570 LET C(J,K)=C(K,J)
580 LET P=X(K,I)
590 LET Q=X(K,J)
600 LET X(K,I)=P*G+Q*H
610 LET X(K,J)=P*H-Q*G
620 NEXT K
630 LET C(I,I)=B(I,I)*G↑2+B(J,J)*H↑2+2*B(I,J)*G*H
640 LET C(J,J)=B(I,I)*H↑2+B(J,J)*G↑2-2*B(I,J)*G*H
650 LET C(I,J)=C(J,I)=0
660 NEXT J
670 NEXT I
680 LET S=0
690 FØR I=1 TØ N
700 LET S=S+ABS(B(I,I)-C(I,I))
710 NEXT I
720 IF S<1E-7*N THEN 750
```

-Sharing
BULL
GENERAL ELECTRIC
Service Time-Sharing

Ce programme, écrit en langage basic, emploie les symboles suivants

$E(I) = F_n$; $L(I) = b^2_{sn}$

A_1 : nombre de substitution

A_2 : sommet substitué

$T = Q_r$; $R = S_r$; $M = F_r$; $Z = (\Delta E)_{rs}$

D - RESULTATS OBTENUS

Pour présenter les résultats, on a utilisé les symboles suivants : La lettre (M,D,T ou P) désigne le nombre de substitutions et les chiffres désignent les sommets substitués.

Ex : D 34 = diméthyl-3,4 styrène.

a) Charge totale :

Sommet / Dérivé	1	2	3	4	5	6	7	8
Styrène	1,001	1,000	1,000	1,001	1,000	1,001	1,000	1,001
M 2	1,014	0,999	0,914	1,032	0,999	1,018	0,999	1,024
M 3	1,002	0,995	1,033	0,923	1,026	1,000	1,019	1,002
M 4	1,016	0,991	0,997	1,031	0,914	1,031	0,997	1,023
D 2-3	1,017	0,992	0,947	0,953	1,026	1,018	1,019	1,029
D 2-4	1,027	0,997	0,911	1,063	0,916	1,048	0,996	1,042
D 2-5	1,015	0,997	0,933	1,031	1,027	0,940	1,032	1,125
D 2-6	1,029	0,996	0,914	1,052	0,995	1,051	0,914	1,050
D 3-4	1,015	0,992	1,030	0,952	0,945	1,029	1,016	1,021
D 3-5	1,001	0,996	1,052	0,921	1,056	0,922	1,052	1,000
T 234	1,029	0,990	0,944	0,984	0,943	1,048	1,016	1,046
T 235	1,017	0,992	0,966	0,954	1,052	0,942	1,052	1,026
T 236	1,029	0,994	0,946	0,973	1,024	1,050	0,933	1,050
T 245	1,026	1,000	0,930	1,061	0,947	0,968	1,029	1,039
T 246	1,041	0,994	0,910	1,082	0,913	1,081	0,910	1,067
T 345	1,012	0,999	1,049	0,949	0,978	0,949	1,049	1,015
T 2345	1,029	0,992	0,962	0,983	0,973	0,970	1,049	1,043
T 2356	1,029	0,994	0,966	0,971	1,054	0,971	0,966	1,049
T 2456	1,040	0,997	0,929	1,081	0,944	1,002	0,944	1,064
P 23456	1,042	0,991	0,962	1,002	0,970	1,003	0,963	1,067

b) Densité frontière :

Sommet / Dérivé	1	2	3	4	5	6	7	8
Styrène	0,708	0,306	0,190	0,034	0,306	0,034	0,190	0,223
M 2	0,715	0,294	0,233	0,008	0,294	0,065	0,143	0,248
M 3	0,696	0,302	0,154	0,046	0,332	0,027	0,219	0,224
M 4	0,690	0,274	0,176	0,056	0,323	0,056	0,176	0,250
D 23	0,712	0,291	0,212	0,012	0,307	0,059	0,159	0,248
D 24	0,699	0,261	0,212	0,023	0,305	0,089	0,137	0,275
D 25	0,690	0,277	0,277	0,003	0,317	0,089	0,099	0,247
D 26	0,731	0,285	0,185	0,028	0,285	0,028	0,185	0,272
D 34	0,673	0,262	0,135	0,074	0,350	0,047	0,209	0,251
D 35	0,689	0,296	0,182	0,038	0,351	0,038	0,182	0,224
T 234	0,682	0,256	0,180	0,033	0,326	0,079	0,160	0,275
T 235	0,691	0,277	0,261	0,005	0,326	0,083	0,109	0,248
T 236	0,719	0,278	0,147	0,043	0,305	0,019	0,218	0,271
T 245	0,672	0,243	0,255	0,014	0,333	0,117	0,092	0,275
T 246	0,716	0,254	0,172	0,047	0,295	0,047	0,172	0,298
T 345	0,662	0,253	0,166	0,063	0,375	0,063	0,166	0,252
T 2345	0,671	0,241	0,226	0,021	0,350	0,107	0,109	0,276
T 2356	0,714	0,274	0,179	0,031	0,321	0,031	0,179	0,272
T 2456	0,699	0,243	0,209	0,034	0,320	0,069	0,128	0,297
P 23456	0,692	0,237	0,163	0,053	0,341	0,053	0,163	0,299

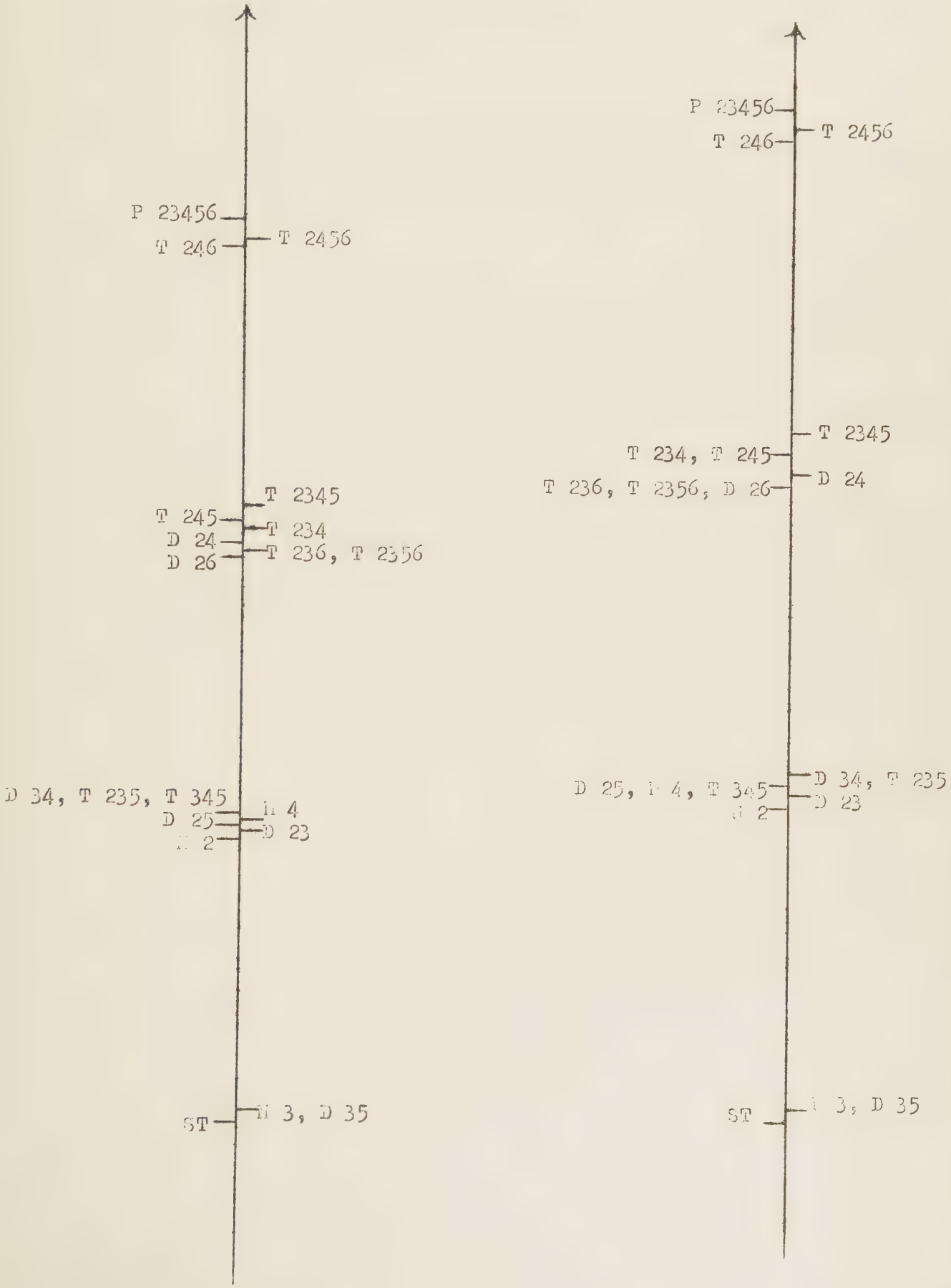
c) Superdélocalisabilité :

Sommet / Dérivé	1	2	3	4	5	6	7	8
Styrène	1,266	0,905	0,932	0,831	0,905	0,831	0,932	0,761
M 2	1,318	0,913	0,928	0,883	0,912	0,881	0,931	0,813
M 3	1,268	0,909	0,985	0,828	0,960	0,830	0,984	0,764
M 4	1,321	0,907	0,931	0,884	0,905	0,883	0,931	0,818
D 23	1,319	0,908	0,990	0,888	0,960	0,885	0,985	0,816
D 24	1,372	0,912	0,927	0,934	0,909	0,938	0,931	0,869
D 25	1,320	0,911	0,987	0,886	0,968	0,885	0,986	0,816
D 26	1,370	0,912	0,928	0,937	0,912	0,936	0,928	0,866
D 34	1,322	0,907	0,982	0,888	0,967	0,881	0,987	0,819
D 35	1,268	0,909	1,039	0,827	1,011	0,828	1,039	0,763
T 234	1,375	0,907	0,986	0,947	0,964	0,939	0,988	0,873
T 235	1,322	0,909	1,052	0,891	1,010	0,889	1,042	0,817
T 236	1,371	0,911	0,991	0,948	0,965	0,943	0,988	0,867
T 245	1,376	0,914	0,989	0,934	0,975	0,948	0,983	0,872
T 246	1,427	0,912	0,927	0,990	0,908	0,990	0,927	0,924
T 345	1,322	0,911	1,038	0,885	1,030	0,885	1,L38	0,817
T 2345	1,379	0,908	1,050	0,946	1,027	0,950	1,042	0,877
T 2356	1,371	0,911	1,055	0,954	1,014	0,954	1,055	0,867
T 2456	1,428	0,913	0,990	0,993	0,970	1,010	0,987	0,924
P 23456	1,432	0,909	1,053	1,012	1,026	1,015	1,054	0,930

d) Energie de stabilisation :

Dérivé \ Sommet	1	2	3	4	5	6	7	8
Styrène	0,910	0,681	0,695	0,631	0,681	0,631	0,695	0,580
M 2	0,939	0,682	0,692	0,662	0,681	0,661	0,695	0,610
M 3	0,911	0,679	0,726	0,630	0,709	0,631	0,725	0,582
M 4	0,941	0,679	0,695	0,662	0,677	0,662	0,695	0,613
D 23	0,940	0,679	0,728	0,664	0,708	0,663	0,726	0,612
D 24	0,970	0,681	0,692	0,691	0,679	0,693	0,695	0,642
D 25	0,941	0,681	0,726	0,663	0,713	0,663	0,726	0,612
D 26	0,969	0,682	0,692	0,693	0,681	0,692	0,692	0,640
D 34	0,942	0,679	0,724	0,664	0,712	0,661	0,727	0,614
D 35	0,911	0,680	0,757	0,630	0,738	0,630	0,757	0,581
T 234	0,972	0,679	0,726	0,698	0,710	0,694	0,728	0,644
T 235	0,942	0,679	0,764	0,666	0,737	0,665	0,759	0,612
T 236	0,969	0,681	0,729	0,699	0,711	0,696	0,727	0,641
T 245	0,972	0,682	0,727	0,691	0,717	0,699	0,724	0,644
T 246	1,001	0,681	0,691	0,723	0,678	0,723	0,692	0,674
T 345	0,941	0,681	0,756	0,663	0,749	0,663	0,756	0,612
T 2345	0,974	0,679	0,763	0,698	0,747	0,700	0,758	0,647
T 2356	0,969	0,681	0,766	0,713	0,740	0,703	0,766	0,641
T 2456	1,002	0,682	0,728	0,725	0,714	0,735	0,727	0,674
P 23456	1,004	0,680	0,765	0,736	0,746	0,738	0,765	0,677

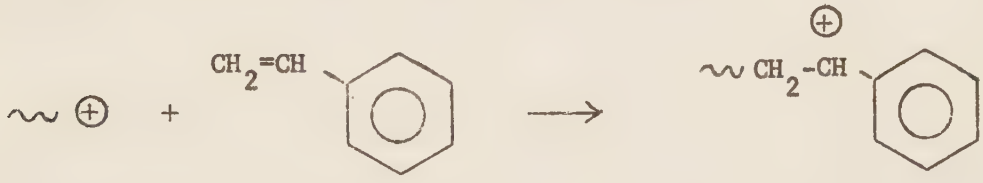
Classements par ordre de réactivité des méthyl-styrènes



E - CLASSEMENT THEORIQUE DES METHYL-STYRENES

Nous pouvons classer les monomères selon les valeurs de leurs superdélocalisabilités et selon les valeurs de leurs énergies de stabilisation.

Pour ce classement, nous ne considérons que le sommet β des monomères (sommet numéro 1 pour la numérotation que nous avons employée) car l'attaque électrophile se fait sur ce sommet.



Le classement des monomères est le même pour les superdélocalisabilités et les énergies de stabilisation.

Il faut noter cependant que ce classement ne tient pas compte des effets d'encombrements stériques, en particulier pour les dérivés ortho substitués qui ont certainement une influence sur la réactivité des monomères comme nous l'avons déjà signalé.

CONCLUSION

En ce qui concerne les triméthyl-indènes, nous avons réussi à synthétiser, pour la première fois, trois d'entre eux, mais nous n'avons pu faire une étude de polymérisation et copolymérisation cationiques que pour le triméthyl-4,6,7 indène. A cette occasion, nous avons confirmé expérimentalement les résultats des calculs de chimie quantique effectués par Maréchal (6) (7) sur les dérivés de l'indène.

En ce qui concerne les triméthyl-styrènes, nous avons réussi la synthèse de quatre d'entre eux. Nous n'avons pu effectuer une étude complète de polymérisation et copolymérisation cationiques que pour trois d'entre eux. Cependant pour les triméthyl-2,4,6 et triméthyl-2,4,5 styrène, nous avons entrepris une étude de polymérisation radicalaire. Les rapports de réactivité des quatre triméthyl-styrènes ont été déterminés. Leur comparaison avec les calculs théoriques donne lieu à quelques divergences. Quoique nous ne possédions encore que peu de résultats sur la polymérisation des méthyl-styrènes, on peut cependant penser que les effets stériques dûs aux substitutions en ortho doivent expliquer ces divergences.

Enfin nous avons effectué les calculs de chimie quantique concernant les dérivés méthylés du styrène.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. MARECHAL, J.J. BASSELIER et P. SIGWALT, Bull. Soc. Chim., 1740, 1964

(2) P. SIGWALT et E. MARECHAL, Europ. Polymer. J. 2, 15 (1966)

(3) E. MARECHAL, P. EVRARD et P. SIGWALT, Bull. Soc. Chim., 1981, 1969

(4) E. MARECHAL, P. EVRARD, Bull. Soc. Chim., 2039, 1969

(5) P. CAILLAUD, J-M. HUET, E. MARECHAL, Bull. Soc. Chim., 1473, 1970

(6) E. MARECHAL, Bull. Soc. Chim., 1459, 1969

(7) E. MARECHAL, C.R. 268c. 1350 (1969)

(8) A. ANTON, J. ZWEGERS et E. MARECHAL, Bull. Soc. Chim., 1466, 1970

(9) A. ANTON et E. MARECHAL, Bull. Soc. Chim. (sous presse)

(10) M. MAYEN, J-P. TORTAI et E. MARECHAL -à paraître- Boston. congrès IUPAC 1971

(11) M. MAYEN et E. MARECHAL, Bull. Soc. Chim. (à paraître)

(12) R.R. AITKEN, G.M. BADGER et J.W. COOK, J. Chem. Soc. 1950. 331-5

(13) G. BADDELEY, G. HOLT et S.M. MAKAR, J. Chem. Soc. 1952. 3289-92

(14) W. JOHN et P. GUNTHER, Ber. 74. B 879-90 (1941)

(15) R.D. LAKE et B.B. CARSON, J. Org. Chem. 24, 1823-5 (1959)

(16) GALIVETS, G.I. DASHEVSKII, M.M. GALIVETS I.V. (Zh. Prikl. Khin.) 1968, 41(I) 148-53

(17) C.O. GUSS, J. Am. Chem. Soc. 75,3177-9 (1953)

(18) R.F. NYSTROM et W.G. BROWN, J. Am. Chem. Soc. 69-1197-9 (1947)

(19) D. SIANESI, Gazz. Chim. Ital. 89,1749-62 (1959)

(20) H.S. KHARASH et C.F. FUCHS, J. Org. Chem. 9,359-72 (1944)

(21) R.C. FUSON et J. CORSE, J. Am. Chem. Soc. 60,2063-6 (1938)

(22) E.D. KOHLER, T.L. JACOBS et H.M. SONNICHSEN, J. Am. Chem. Soc. 62,785-93 (1940)

(23) M.S. KHARASH, R. MORRISON et W.H. URRY, J. Am. Chem. Soc. 66, (1949)

(24) G.N. DOROFEENKO, V.I. DULENKO et L.H. ANTONENKO, Zhur. Obshch. Khim. 32,3047-52 (1952)

(25) G.N. DOROFEENKO et VI. DULENKO, Zhur. Obshch. Khim. 31,3145 (1961)

(26) G.N. DOROFEENKO et L.V. POLISHCUK, Zhur. Obshch. Khim. 32,364-7 (1962)

(27) G.N. DOROFEENKO, L.V. DULENKO et V.I. DULENKO, Zhur. Obshch. Khim. 29,314-17 (1963)

(28) G.R. NOLLER et R. ADAMS, J. Am. Chem. Soc. 46.1889-96 (1924)

(29) H. PINES et T. ARRIGO, J. Am. Chem. Soc. 80 4369-78 (1958)

(30) CAVINKA, O. BELOVSKY et P. ADAMEK, Collection Czeck. Chem. Commun. 30(10), 3462-7 (1965)

(31) M.T. RAZUMOVSKAYA, A.I. BELGAKOVA, G.I. KONEL'SKAYA. Metody. Poluchemya Khim. Reaktivov i Preparatov, N°12,27-30 (1965) (Russ.)

(32) G. MORINO et G. BROWN, J. Am. Chem. Soc. 82. 5929-33 (1959)

(33) N.P. BUU-HOT, P. JACQUIGNON, O. ROUSSEL, Bull. Soc. Chim. (1964 (4) 867-8

(34) N.P. BUU-HOT, P. JACQUIGNON, O. ROUSSEL, Bull. Soc. Chim. 1964 (2) 322-6

(35) L. FRIEDMAN et R.J. HONOUR, J. Am. Chem. Soc. 1969, 91 (23), 6344-9

(36) W. SCHARWIN, Chem. Ber., 35, 2511 (1902)

(37) G.A. OLAH, M.E. Moffatt, S.J. KUHN et B.A. HARDIE, J. Am. Chem. Soc. 86(11), 2198-202 (1964)

(38) G. BADDELEY, J. Chem. Soc. 1944, 232-6

(39) G. BADDELEY et S. VARMA, J. Chem. Soc. 1957, 2727-9

(40) D.E. PEARSON et S.D. BRUTON, J. Org. Chem. 19, 957-63 (1954)

(41) F.R. BUCK, K.F. COLES, G.T. KENNEDY et F. MORTON, J. Chem. Soc. 1949 2377-89

(42) H.M. KOTON et T.G. SMOLYNK, Doklady Akad. Nank. SSSR. 102, 305-6 (1955)

(43) BROOKS, j. Am. Chem. Soc. 66. 1295-7 (1944)

(44) D.T. MOWRY, M. RENOLL, W.F. HUBER, J. Am. Chem. Soc. 68,1105-9 (1946)

(45) J.H. BROWN et C.S. MARVEL, J. Am. Chem. Soc. 59,1175-8 (1937)

(46) K.C. BRYANT, G.T. KENNEDY et E.M. TANNER, J. Chem. Soc. 1949 p 2389-93

(47) GURUDATA, J.B. STUTHERS et J.D. TALMAN, Can. J. Chem. 45(7) 731-7 (1967)

(48) J-M. HUET, Thèse d'ingénieur du C.N.A.M. Rouen - juin 1970